Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden

Unter Mitarbeit von 500 bedeutenden Fachmännern herausgegeben von
Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden
Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Halle a. d. Saale

Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 4

Untersuchung des Verhaltens gelöster Stoffe

Paul Hirsch-Jena:
Bestimmung der Elektrizitätsmenge mittels Coulometer

Otto Liesche-Seelze b. Hannover:
Molargewichtsbestimmungen. Allgemeine Theorie des Molargewichtes und die Praxis der Ebullioskopie und der Kryoskopie

Hans Lieb-Graz:
Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Fritz Pregl

G. Barger-Edinburgh:
Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes

K. Rast-Köln-Mühlheim:
Zwei neuere Mikromethoden der Molekulargewichtsbestimmung

W. A. Roth-Braunschweig:
Bestimmung des spezifischen Gewichtes

W. A. Roth-Braunschweig:
Bestimmung der Löslichkeit

rlin N 24
traße 105b

Urban & Schwarzenberg
1924

Wien I
Mahlerstraße 4

(Fortsetzung zu den Lieferungen 2, 61 u. 77)

Allgemeine und spezielle Methoden zur Untersuchu[illegible] Verhaltens gelöster Stoffe

Gesamtinhaltsübersicht des Bandes:

Inhaltsverzeichnis und Sachregister

werden erst der letzten Lieferung des abgeschlossenen Bandes beigeg[illegible]

Original-Einbanddecken (Halbfranz) können schon jetzt bestellt wer[illegible]

Genauen Aufschluß über Anlage und Einteilung des Gesamtwerkes gibt ein ausführlic[illegible] der durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlage kostenlos bezogen werden.

Bestimmung der Elektrizitätsmenge mittels Coulometer.

Von **Paul Hirsch**, Jena.

(Mit 10 Abbildungen.)

Zur Messung der Elektrizitätsmenge bedient man sich zweier Arten von Methoden: Der chemischen mittels der Coulometer, früher auch Voltameter genannt und der physikalischen mittels elektromechanischer Instrumente, wie Galvanometer-, Sinus- und Tangentenbussole, Elektrodynamometer usw. Im Laboratorium benutzt man fast ausschließlich die Coulometer.

Gesetzlich ist das Coulomb oder die Amperesekunde elektrochemisch definiert, und zwar als diejenige Elektrizitätsmenge, die im Silbervoltameter 1·118 *mg* Silber abscheidet. Das Coulomb steht mit dem Äquivalentgewicht der durch den Strom erzeugten oder zerstörten Stoffe in linearer Funktion, d. h. beide sind einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist 0·01036, d. h. ein Coulomb verursacht einen Umsatz von 0·01036 *mg*-Äquivalenten. Um 1 *g* Äquivalent eines Stoffes zu erzeugen oder zu ersetzen, sind 1: 0·00001036 oder 96540 Coulombs erforderlich. Durch ein Ampere wird abgeschieden bzw. zersetzt:

	Wasserstoff	Sauerstoff	Wasser	Kupfer
in der Sekunde	0·01044 *mg*	0·08287 *mg*	0·0933 *mg*	0·3292 *mg*
in der Minute	0·6264 „	4·972 „	5·60 „	19·75 „
in der Stunde	0·0376 *g*	0·2983 *g*	0·3359 *g*	1·135 *g*

	Silber	Quecksilber	Jod
in der Sekunde	1·1175 *mg*	2·078 *mg*	1·315 *mg*
in der Minute	67·05 „	124·67 „	78·34 „
in der Stunde	4·023 *g*	7·48 *g*	4·735 *g*

	Knallgas	
in der Sekunde	0·1740	*cm*³ von 0° und 760 *mm* Hg-Druck
in der Minute	10·44	
in der Stunde	626·423	

Das Silbercoulometer. (Fig. 503.)

Für alle Strommessungen, bei denen es auf höchste Genau: keit ankommt, zumal bei der Bestimmung sehr kleiner Strommeng(bedient man sich des Silbercoulometers. In diesem dient die der Kathode niedergeschlagene Menge Silber zur Messung (Strommenge. Den Elektrolyten bildet eine Lösung von 20 40 Teilen reinsten Silbernitrates in 100 Teilen Wasser; als Katho dient ein Platintiegel, die Anode besteht aus Feinsilber. Zur I zielung weitestgehender Genauigkeit darf der gleiche Elektro: nicht länger benutzt werden, als bis aus ihm im ganzen 3 *g* Sill auf 100 cm^3 abgeschieden sind; ferner soll die Stromdichte an (Kathode 0·02 Amp. pro Quadratzentimeter und an der Ano 0·2 Amp. pro Quadratzentimeter nicht überschreiten. Um die Stro dichte über die Anode möglichst gleichförmig zu machen, g man ihr die Gestalt eines kurzen, breiten, unten abgerundet Zylinders, der an seiner oberen Stirnfläche durch einen e geschraubten Platindraht getragen wird, hängt unter sie zum A saugen etwa abfallender Teilchen ein Glasbecherchen und benu einen weiten, nicht zu tiefen Platinbecher als Kathode. Steht nur (übliche, tiefe Form der Platintiegel zur Verfügung, so wendet m einen z. B. 5 *mm* starken Feinsilberstab als Anode an. Da die: sich im Gebrauch zuspitzt, die Stromdichte an ihm also unglei(förmig wird, muß man, um die dadurch bedingten Änderung der Anodenlösung für die Erscheinungen an der Kathode u schädlich zu machen, die Anode mit einer kleinen zylindrisch Tonzelle umgeben: Eine *Pukall*sche Zelle von 50 *mm* Höhe u 20 *mm* Weite und 1 *mm* Wandstärke hängt man dann an ein isolierten Platindraht in einen 120 *cm* fassenden, hohen Plat tiegel. Ist nicht der allerhöchste Grad von Genauigkeit erforderli(so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in welchem eine mit Flie papier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; da kann auch von der Benutzung häufig frisch bereiteten Elektroly abgesehen werden; doch muß man alsdann darauf gefaßt se etwa 0·03 bis 0·06% zu hohe Werte zu finden. Das Silber schei(sich an der Kathode in weißlichen Kristallnadeln ab; man wäscht d Niederschlag mit kaltem schließlich mit 70 bis 90° warmem Wass spült ihn mit Alkohol und trocknet ihn bei 160° oder noch bes: bei beginnender Rotglut.

Das Kupfercoulometer. (Fig. 504.)

Sehr beliebt bei präparativen Arbeiten im Laboratoriu ist das Kupfercoulometer, das sich durch die Bequemlichkeit sein Handhabung auszeichnet. Zur Bestimmung der verbrauchten Stro menge benutzt man das Gewicht des an der Kathode aus Sulfa

lösung niedergeschlagenen Kupfers. Man kann es sich sehr leicht selbst herstellen. Man benötigt hierzu ein nicht zu kleines Akkumulatorenglas, ein Gefäß von 17 *cm* Höhe, 13 *cm* Länge und 7 *cm* Breite wird in den meisten Fällen, auch für stärkere Ströme genügen. Aus 2 *mm* starkem Kupferblech schneidet man zwei Stücke heraus, die etwas schmäler sind als die Breitseiten des Gefäßes, aber etwas länger als diese. Man biegt sie an ihren Enden derart um, daß sie bequem über den Gefäßrand gehängt werden können. Sie dienen als Anoden und werden bis über etwa das Niveau der Elektrolyten in Pergamentpapier eingehüllt, um den Anodenschlamm zurück-

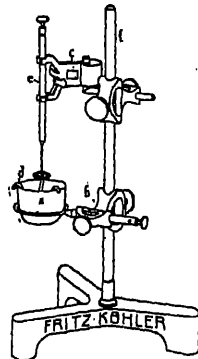



Fig. 503.

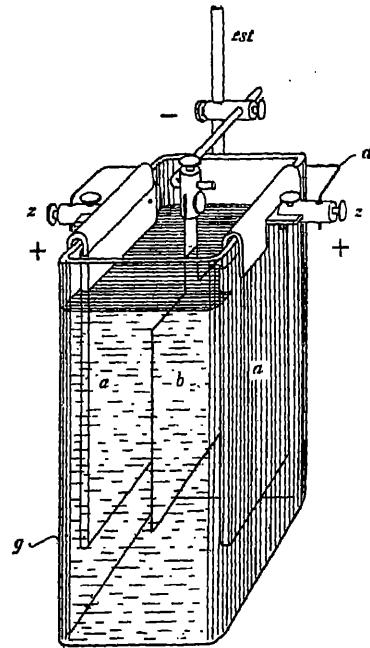



Fig. 504.

zuhalten. An den senkrecht zur Breitseite des Gefäßes aufgebogenen Laschen werden Schlitzklemmen befestigt und diese durch einen um das Gefäß herumgelegten dicken, nicht umsponnenen Kupferdraht miteinander verbunden. Eine über diesen Kupferdraht geschobene Kupferklemme vermittelt die Stromzufuhr.

Als Elektrolyt dient folgende Lösung:

125 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$,

50 *g* konz. H_2SO_4 mit Wasser zu einem Liter gelöst,

50 *g* Alkohol.

Die als Anoden dienenden Bleche müssen mit ihrer ganzen Breite in die Lösung tauchen, denn an der Berührungsstelle

Luft-Lösung findet ein bevorzugtes In-Lösung-Gehen des M(talles statt.

Als Kathode dient ein dünnes, 0·3 *cm* dickes Kupferblech, etw: kleiner als die Anodenbleche und mit einer Lasche versehen. D: Lasche dient zur Anbringung einer Schlitzklemme. Die Kathoc wird mit Hilfe eines Statives planparallel zwischen den Anoden in d: Lösung gehängt. Bei der Kathode soll die Lasche klein sein und i den Elektrolyten eintauchen. An der Berührungsstelle Luft-Lösur findet eine reine chemische Lösung des Metalles statt und diese wi deshalb möglichst klein gemacht.

Die Größe der Kathode richtet sich nach der Stromstärk Es soll sich die Stromdichte zwischen den Werten 0·02 bis 0·01 Am pro Quadratzentimeter bewegen. Werden diese Größenverhältnis nicht beobachtet, so wird bei zu hoher kathodischer Stromdichte d Kupfer in nicht fester Form abgeschieden, während bei zu klein Stromdichte nicht der gesamte Strom dazu verwendet wird, um d Cuprisalz zu Kupfer zu reduzieren. Es werden vielmehr in diese Falle Cupriion zu Cruproion reduziert und infolgedessen wird zu wen Kupfer gefunden.

Das Metall soll sich so festhaftend auf der Kathode abscheide daß diese nach Waschen mit Wasser mit einem Tuch getrockn und darnach gewogen werden kann. Um dieses zu erreichen, mu während des Stromflusses gerührt werden. Hierzu ist das *Myliu Fromm*sche Rührwerk zu empfehlen, welches von *Müller*[1]) in folge der Form modifiziert wurde (siehe Fig. 505):

g ist ein niedriges, breites Fläschchen von 6 bis 7 *cm* Durchmess mit weitem Hals. Auf dem Boden desselben befindet sich eine Schic von Quecksilber *Hg*. Ein 2 *cm* weites, 15 *cm* langes Glasrohr welches sich oben zu einem Schlauchansatzstück verjüngt, hän vermittels des Schlauchstückes *s*, durch dieses höher oder niedrig stellbar, frei beweglich an dem Stutzen *st* des Messingrohres An einen zweiten Stutzen st_1 dieses Rohres ist ein zweites Gla rohr i_1 (oder durch ein Gabelrohr deren zwei) in derselben Wei angeschlossen. Dieses wird etwa 70 *cm* lang und von 1·5 *cm* Durc messer gewählt, unten zugeschmolzen und bis zu einer Höhe vo etwa 3 bis 4 *cm* mit zahlreichen Löchern versehen. Es steht in de Gefäß *G*, in dem sich die zu rührende Flüssigkeit befindet und mu mindestens so tief eintauchen, daß sein durchlöcherter Teil auc während des Betriebes sich unter dem Flüssigkeitsniveau befinde

Schiebt man das Rohr *i*, welches bei hinreichender Länge von hoch und tief gestellt werden kann, so weit in *g* hinein, daß es i das Quecksilber eintaucht und setzt man eine mit *r* verbunden

[1]) *E. Müller*: Elektrotechnisches Praktikum. 3. Aufl. Dresden 192 *Steinkopf*. S. 37.

Wasserstrahlluftpumpe in Bewegung, so werden in den Rohren i und i_1 die Flüssigkeiten gehoben. Ist i_1 zu etwa zwei Drittel gefüllt, so zieht man i so weit aus dem Quecksilber heraus, daß eben die Luft von unten eintritt. Nunmehr ist das Rührwerk für den Gebrauch hergerichtet. Man hat nur dauernd die Pumpe wirken zu lassen, dann wird jedesmal, wenn in i die Luft unten eintritt, die in i_1 gehobene Flüssigkeitssäule herabstürzen und sich durch die Löcher nach allen Seiten verteilen. Im selben Moment wird i durch das Quecksilber verschlossen, die Pumpe wirkt von neuem saugend usw. Bei gegebener Länge von i kann man die Intensität der Rührung durch die Stärke des Saugens in gewissen Grenzen variieren.

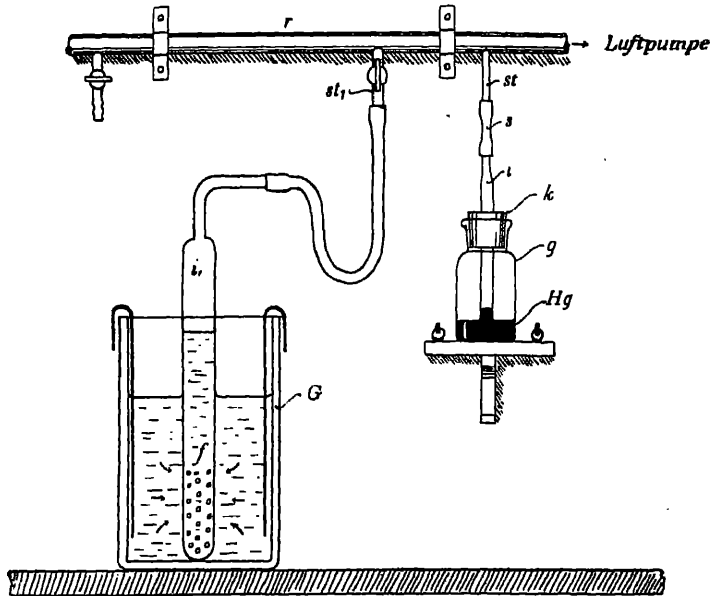



Fig. 505.

Der Apparat funktioniert am besten, wenn die Luft mit einem Ruck in großer Menge in das Rohr i eintritt. Dazu ist es nötig, daß dessen untere Öffnung gut horizontal steht, was dadurch erreicht wird, daß man diese senkrecht zur Längsachse von i abschleift und i frei beweglich vermittels s aufhängt, weil es sich dann durch das gehobene Quecksilber selbst lotrecht einstellt.

Der Stiazähler.

Der Stiazähler stellt ein Quecksilbercoulometer dar. Es wird bei ihm nicht wie beim Silbercoulometer ein fester Körper ausgeschieden, sondern tropfbar flüssiges Quecksilber, was den Vorteil

hat, daß nicht mehr umständliche Wägungen notwendig, sond(jederzeit einfache Messungen der ausgeschiedenen Menge in gen kalibrierten Rohren möglich sind. Es wird von der Firma *Schott & G* in Jena hergestellt.

Das Coulometer selbst besteht aus einer überall verschmolzenen Zelle aus Jenaer Normalglas, welche mit einer wässerigen Jod-Kali-, Jod-Quecksilberlösung gefüllt ist. Als Anode *A* der Zelle dient Quecksilber, das in einer ringförmigen Glasrinne lagert, als Kathode *K* ein Kohlekegelchen (Fig. 506 und 507). Bei Stromdurchgang wandert das Quecksilber von der Anode nach der Kathode und fällt in deren Nähe in mikroskopisch kleinen Tröpfchen in das unterhalb der Kathode angebrachte Meßrohr *G*.

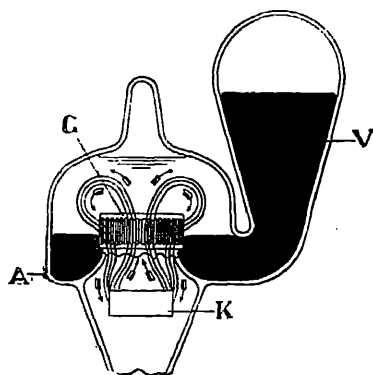



Fig. 506.

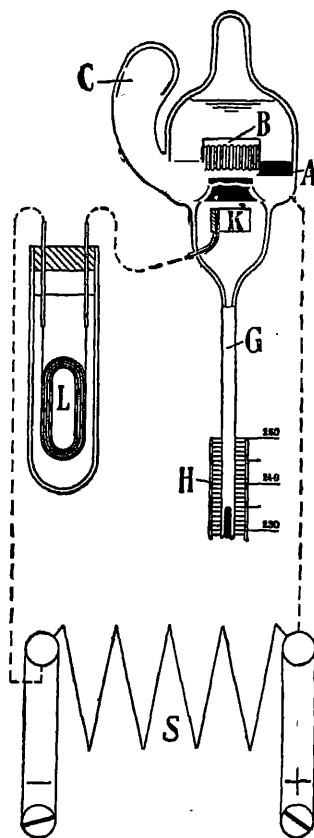



Fig. 507.

Um größere Ströme messen zu können, ist die Zelle in den Nebenschluß eines elektrischen Wehrs *S* gelegt, das bei kleineren Anordnungen im Zählergehäuse selbst Platz findet, bei Zählern für größere Stromstärken (über 50 Amp.) getrennt vom Zähler ausgeführt wird. Es können natürlicherweise Zähler und Wehr an verschiedenen Orten angebracht werden (Fig. 508).

Ein zwischen Kathoden- und Anodenraum eingeschaltetes Glasgitter *C* verhindert das Überfließen des Anoden-Quecksilbers bei leichten Erschütterungen. Die Skizze zeigt die Schaltanordnung eines Stiazählers. Mit der Zelle in Hintereinanderschaltung ist ein Widerstand *L* angeordnet, der den Zweck hat, die Widerstands

schwankungen der Zelle, deren Elektrolyt einen negativen Temperaturkoeffizienten zeigt, zu kompensieren. Dadurch ist dieser Zähler von der Außentemperatur völlig unabhängig, er ist zwischen $+60$ und -20^0 C ohne Störung zu benutzen.

Von dem zu messenden Strom geht wie erwähnt, nur ein Teil i_1 durch die Zelle, ein anderer i_2 durch S. Ist der Widerstand der Zelle W, der des Vorschaltwiderstandes $= L$, so ist der zu messende Strom $J = i^0 + i_2$

$$J = \mathrm{i}_1 \left(\frac{\mathrm{W} + \mathrm{L} + \mathrm{S}}{\mathrm{S}} \right).$$

Infolgedessen entspricht auch das in G sich sammelnde Quecksilber nur der Teilstrommenge i_2. Doch wird die Eichung der Skala in Amperestunden (oder Kilowattstunden) unter Berücksichtigung dieser Beziehung so vorgenommen, daß aus dem Stand des Quecksilbers sofort die Gesamtstrommenge abgelesen werden kann. Das ist nur möglich, wenn beim Gebrauch des Zählers das Verhältnis $\frac{\mathrm{W} + \mathrm{L} + \mathrm{S}}{\mathrm{S}}$ unverändert bleibt. Dieser Bedingung wirkt die dabei stattfindende Erwärmung der Zelle und deren Vorschaltwiderstand L entgegen. Nun sinkt aber ein Elektrolytwiderstand durch Temperatursteigerung, während ein Drahtwiderstand dadurch steigt. Da nun die Temperaturveränderlichkeit des letzteren in weiten Grenzen beliebig beeinflußt werden kann, so wird hier die Konstanz von $W + L$ durch die Wahl des Materials von L gewährleistet, indem dieselbe so erfolgt, daß dessen Widerstand bei gegebenem Stromdurchgang sich in gleichem Maße vermindert wie der des Elektrolyten wächst.

Durch die beschriebene Einrichtung ist eine Zuverlässigkeit des Zählers auf $\pm 3\%$ erreicht, welche er bis zu seiner Belastungsgrenze für Stromstärken zwischen Vollast und ein Zehntel-Last in gleicher Weise beibehält.

Füllt bei andauerndem Gebrauche das abgeschiedene Quecksilber das Skalenrohr schließlich aus, so erlaubt der Apparat, dasselbe durch kurzes Umstülpen nach V bzw. A zurückzubefördern.

Kommt es auf eine Feststellung des Amperestundenverbrauches mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}5$ % an, so benutzt man einen Präzisions-Stiazähler mit auswechselbaren Shunts. Für Laboratoriumsversuchszwecke hat sich als sehr praktisch eine Ausführungsform dieses Zählers als Tischzähler mit getrennten Shunts erwiesen.

Beim Arbeiten mit Strömen unter 1·0 Amp. kann der Präzisionsstia-Zähler ohne Vorschaltwiderstand und ohne Shunt in den Hauptstromkreis eingeschaltet werden. Eine dauernde Überbelastung von über 30% ist unbedingt zu vermeiden. Will man mit

größeren Stromstärken als 1 Amp. arbeiten, so ist die Verwendun eines Shunt notwendig, mit dem parallel zu schalten ist:

1. der Zähler und

2. ein hinter dem Zähler angebrachter Vorschaltwiderstand der aus Nickel und Konstanten zusammengesetzt ist und zur Kom pensation von Temperaturfehlern dient. (Solche Temperaturfehle brauchen natürlich nur bei einem Nebenschluß kompensiert werden nicht bei einem in den Hauptstromkreis geschalteten Zähler.)

Die Kalibrierung des Rohres beim Präzisionszähler ist mit de größten möglichen Vorsicht vorgenommen. Nach der üblicher technischen Vorkalibrierung wird auf der chemischen Wage sovie

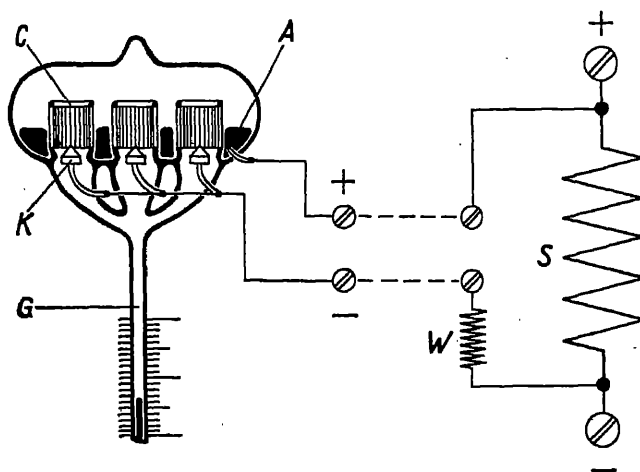



Fig. 508.

Quecksilber ausgewogen, als zur Füllung von ein Fünftel der Rohrlänge notwendig ist. Bei der Eichung wird das Rohr nacheinander mit den fünf genau gleichschweren Quecksilbermengen aufgefüllt, und die Skala für jedes Fünftel der Rohrlänge eigens unterteilt. Hierdurch ist die größte überhaupt erreichbare Genauigkeit gegeben.

Um die Benutzung zu vereinfachen, können diese Präzisionszähler für die gebräuchlichen Amperemetershunts mit 60 Millivolt Spannungsabfall hergestellt werden, so daß schon vorhandene Amperemetershunts mit diesem Spannungsabfall benutzt werden können. Die zur Verwendung kommenden Shunts müssen naturgemäß Präzisionsshunts ohne Temperaturkoeffzienten sein. Bei Verwendung in säurehaltigen Räumen empfiehlt es sich, den Shunt unter Öl zu setzen und den Zähler durch einen Glaskasten zu schützen. Die Verhältnisse sind so gewählt, daß bei einem Shunt, der z. B. bei Durchgang der Nennstromstärke den Spannungs-

abfall 60 Millivolt zeigt, ein Teilstrich der in 250 Teile geteilten Skala in einer Stunde mit Quecksilber gefüllt wird. Bei Benutzung eines Shunts 100 Amp. 60 Millivolt ergeben sich bei Nennstromstärke in einer Stunde 100 Amperestunden = einem Teilstrich. Das ganze Meßrohr wird somit in 250 Stunden gefüllt, also = 25000 Amperestunden. Nach 250 Stunden Benutzung bei Vollast ist der Zähler dann spätestens zu kippen, wobei das ausgeschiedene Quecksilber in den Anodenraum zurückfließt. Die größte Genauigkeit wird der Zähler haben, wenn der zur Anwendung kommende Shunt mit der Nennstromstärke belastet ist, auf obiges Beispiel bezogen: Stromdurchgang von 100 Amp. bei Anwendung eines 100 Ampereshunts. Die von *Schott* garantierten Abweichungen zwischen Vollast und halber Last betragen nicht mehr wie höchstens —0·5%

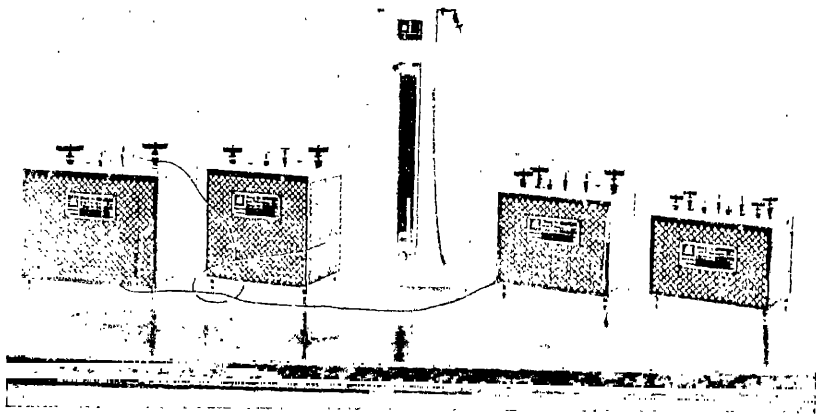



Fig. 509.

der Vollast. Sollen Messungen bei geringerer Stromstärke vorgenommen werden, so wird es sich empfehlen, einen Shunt zu verwenden, bei dem die zu benutzende Stromstärke zwischen Vollast und halber Last liegt, z. B. bei Benutzung eines Stromes von 30 Ampere: einen Shunt von der Nennstromstärke 50 Amp.

Die Genauigkeit des Präzisions-Stiazählers ist die gleiche wie bei Silber- oder anderen elektrochemischen, z. B. Titrationscoulometern, während die Handhabung gegenüber diesen Instrumenten eine außerodentlich einfache ist.

Das Knallgascoulometer.

Um kleine Elektrizitätsmengen mit leidlicher Genauigkeit messen zu können, benutzt man das älteste Coulometer, das Knall-

gascoulometer. Man kann es sich sehr leicht selbst herstellen.]
nach unten gekehrte Öffnung eines zylindrischen Glasgefäßes w
durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen verschloss
Durch zwei der Bohrungen gehen dickere Nickeldrähte zu den
Elektroden dienenden Nickelblechen, durch die dritte Bohru
ein kurzes Glasrohr, welches durch Gummischlauch mit der
Niveaurohr dienenden Bürette verbunden ist. Durch die vie
Bohrung geht ein langes Glasrohr, das bis zum Boden des Zylind

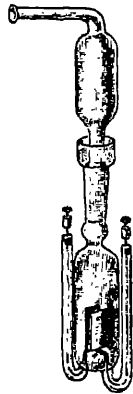



Fig. 510.

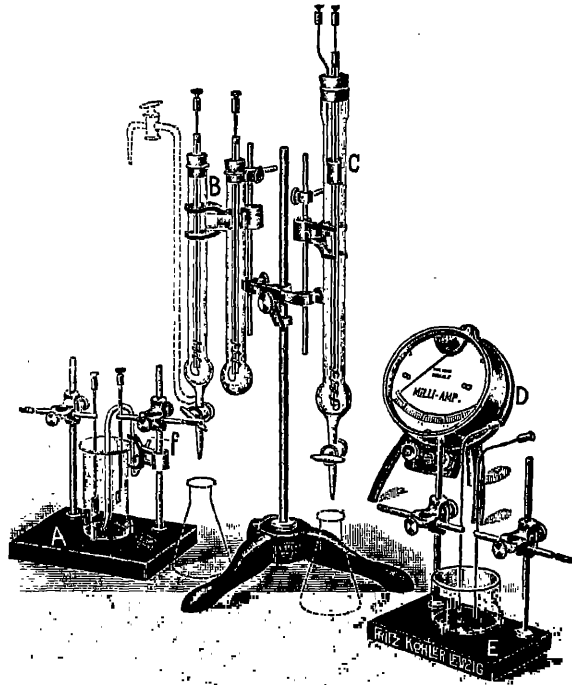



Fig. 511.

reicht und das unten mit Gummischlauch und Quetschhahn ve
bunden ist. Als Elektrolyt dient starke Kalilauge, die frei vo
Chlorid sein muß. Das ganze wird in ein schweres Stativ eingespannt
Vor Beginn der Messung öffnet man den Quetschhahn und stell
durch Heben der Bürette den Flüssigkeitsspiegel in ihr auf de
Nullpunkt der Teilung ein. Dann schließt man den Quetschhahn un
läßt den Strom während der Versuchsdauer durch die Lauge gehen
Nach Stromunterbrechung stellt man wieder ins Niveau und lies
ab, wieviel Kubikzentimeter Flüssigkeit in die Bürette übergetreten
sind; diese Zahl ist gleich den vom Strome entwickelten Kubik

zentimetern Knallgas. Schließlich muß man noch das abgelesene Volumen auf 0° und 760 *mm* Druck umrechnen. 1 Amperemìnute (= 60 Coulomb) gibt 10·41 cm^3 Knallgas bei 0° und 760 *mm*.

Man kann auch statt das Volumen des Knallgases zu messen, den Gewichtsverlust der Lauge bestimmen. Man setzt dann auf die Zelle ein Chlorkalziumgefäß, damit keine Flüssigkeit verloren geht. Auf diese Weise kann man große Strommengen messen und, wenn man mit Wasser kühlt, auch starke Ströme hindurchschicken. Ein solches Knallgasgewichtscoulometer zeigt Fig. 510. Das Elektrolysiergefäß besitzt zwei eingeschmolzene und befestigte Platinelektroden mit nach oben geführter Zuleitung mit Tauchkupferstäben und Klemmen zwecks Einsetzen in ein Kühlbad. Es ist durch *Kahlbaum*schen Quecksilberschliff mit dem Trockengefäß verbunden.

Titrationscoulometer.

Bei kleinen Elektrizitätsmengen fallen die unvermeidlichen Fehler beim Waschen und Trocknen der Kathoden prozentig sehr ins Gewicht. Es sind hier die Titrationscoulometer sehr empfehlenswert.

Das Silbertitrationscoulometer. (Fig. 511 *C*.)

Kistiakowsky[1]) hat ein brauchbares Silbertitrationscoulometer beschrieben. Es besteht aus einem aufrechten mit Hahn versehenem Rohr, das zweckmäßig unten zu einer Kugel erweitert ist. Unmittelbar vor dem Versuch wird es zu etwa 0·75 mit 15 bis 20%iger Silber- bzw. chloridfreie Kalium- oder Natriumnitratlösung gefüllt. Unter Vermeidung jeglicher Vermischung füllt man mit etwa 0·5 bis 0·25 normaler Salpetersäure auf. Vorsichtig werden jetzt die Elektroden eingesetzt. Die Anode besteht aus einem Silberdraht oder Silberblech, die an einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platinrohr befestigt und mit diesem zusammen versilbert sind. Das freie Stück muß nach oben gebogen werden, da die Auflösung an der zur Kathode nächsten Stelle vorwiegt. Vor dem Versuch muß die Silberelektrode in Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert werden, da andernfalls Nebenreaktionen auftreten können.

Da sie hierbei etwas Cyanid zu okkludieren pflegt, so muß sie gut gewaschen oder elektrolytisch in Chlorid und dann ebenso wieder in Silber verwandelt werden. Das geschieht durch Verwendung als Anode und später als Kathode in Salzsäure.

Die Anode muß in dem kuglig erweiterten Teil des Rohres sitzen.

Die Kathode besteht aus einem Stück Platindraht oder Blech und taucht in die überschichtete Salpetersäure ein.

---

[1]) *Kistiakowsky*: Zeitschr. f. physik. Chem. **6**. 97 (1896).

Beim Stromdurchgang löst sich eine der Elektrizitätsmeng proportionale Silbermenge auf. Nach Beendigung des Versuches wir die gesamte Flüssigkeit durch den Hahn abgelassen, wobei di verdünnte Salpetersäure zum Nachspülen dient. Der Gehalt a gelöstem Silber wird durch Titration mit Rhodanlösung bestimmt

Das Eisenzellentitrationscoulometer. (Fig. 512.)

Für genaue Messungen und besonders zur Messung schwache Ströme dient das Eisencoulometer nach *Karaoglanoff*[1]). Es besteh aus einem Zylindergefäß, das durch einen mit Nute versehene Hartgummideckel verschlossen werden kann. In dem Hartgummi deckel sitzt eine Platinkathode, ein Glasrohr zun Gaseinleiten und ein Tonzylinder mit der Platinanode In dem kleinen Tonzylinder befindet sich verdünnt Schwefelsäure, in dem Zylindergefäß Eisenalaun lösung. Der kleine Tonzylinder taucht nur mit den untersten Ende in die Eisenalaunlösung ein un das Niveau der Schwefelsäure in dem Tonzylinde steht um etwa 4 *cm* höher als das in dem Zylinder gefäß. Durch das Gaseinführungsrohr wird staub freies Kohlendioxyd eingeleitet.

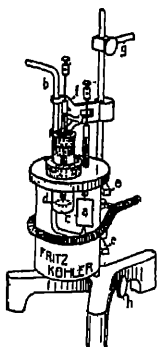



Fig. 512.

Die Eisenalaunlösung muß vor dem Gebrauch durch Austitrieren mit Permanganat von etwa vorhandenem Ferrosalze befreit werden. Die zulässige Stromstärke hängt von der Konzentration und der Elektrodengröße ab. Bei einer Kathodengröße von zirka 10 cm^2 darf sie, in Milliampere gemessen, dreimal so groß sein als die Eisenalaunkonzentration (Gramm in 100 cm^3-Lösung). Platinierung der Kathode erhöht diesen Wert. Das Instrument eignet sich gut für schwache Ströme (unter 0·1 Amp.). Es kann auf ± 0·23 Coulomb genau arbeiten. Durch den Strom wird eine der Elektrizitätsmenge proportionale Menge Ferrosalz gebildet, die mit Permanganat titriert wird. Einem Äquivalent (56·0 *g*) Ferroion entsprechen 96·54 . 10^3 Coulomb.

[1]) *Karaoglanoff*: Zeitschr. f. Elektrochem. **2**. 489.

Molargewichtsbestimmungen.

Allgemeine Theorie des Molargewichtes.
Die Praxis der Ebullioskopie und der Kryoskopie.

Von **Otto Liesche**, Seelze bei Hannover.

(Mit 38 Abbildungen und 3 Kurven.)

Vorbemerkung.

Nach Durchsicht der „Leitgedanken und Dispositionen zu dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“ glaubt Verfasser dieses Beitrages mit dem Herausgeber des Handbuches in der Meinung übereinzustimmen, daß zwar der Hauptzweck in der Darstellung der manuell experimentellen Arbeitsmethoden zu sehen ist, daß aber auch die Methodik der geistig logischen Verarbeitung der Forschungsergebnisse nicht außerhalb des gesteckten Zieles liegt.

Die grundlegende Bedeutung des „Molargewichtes“ für die Entwicklung und den Fortschritt der chemischen Forschung und auch ihrer Anwendung auf biologische Probleme ist dem Chemiker und Biologen nicht immer so stark bewußt, wie es wünschenswert wäre, um das Molargewicht sowohl in der Problemstellung als auch in der Deutung der experimentellen Befunde möglichst erfolgreich zu verwerten.

In den meisten Fällen dient eine Molargewichtsbestimmung zur letzten Bestätigung von Resultaten, die unabhängig auf anderem Wege bereits ziemlich sichergestellt sind. Eine ständigere Berücksichtigung des Molargewichtes und seine innigere Verknüpfung mit analytischen Einzeldaten bieten aber oft einen offeneren und kürzeren Weg zum Ziele und lassen Umwege des Denkens, Rechnens, ja selbst der experimentellen Arbeit vermeiden, die in der heutigen Forschung noch häufig gegangen werden.

Ferner scheint der Umstand noch nicht allgemein genügende Beachtung zu finden, daß die „Molargewichtsbestimmung“ nicht nur zur Bestimmung des Molargewichtes fertig isolierter Verbindungen dienen kann, sondern daß sie häufig ein ausgezeichnetes Mittel bietet, um chemische Gleichgewichte festzustellen und den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen zu verfolgen.

Hiermit hofft Verfasser, die verhältnismäßig große Au dehnung und zusammenhängende Darstellung der Theorie d Molargewichtes gerechtfertigt zu haben. Was den praktische Teil anbelangt, wurde im Sinne des Herausgebers dara Bedacht genommen, nur eine Auswahl wirklich brauchbar und bewährter Methoden und Apparate, diese aber mit d für den praktischen Gebrauch notwendigen Ausführlichkeit z beschreiben. Daß Verfasser, der aus der *Beckmann*schen Schu hervorgegangen ist, die dort bewährten Verfahren und gewonnene Erfahrungen in erster Linie und hauptsächlich berücksichtigt ha wird man nicht nur verständlich, sondern auch sachlich und historisc billig finden.

I. KAPITEL.

Allgemeine Begriffsbestimmung des Molargewichtes. Minimalgewichte als chemisch-analytische Grundlage des Molargewichtes.

1. Molekül, Polymerisation, Dissoziation.

Das Molekül stellt einen für sich beständigen Atomkomple dar, innerhalb dessen die chemischen Valenzkräfte so weit geger seitig abgesättigt sind, daß sie unter den jeweiligen Bedingunge keine Betätigung nach außen mehr zeigen. In gewissen Grenze der äußeren Bedingungen verhalten sich die Moleküle eines Stoffe chemisch zueinander indifferent, sie bilden die kleinste physikalischen Masseeinheiten im Sinne der kinetische Theorie. Die Konzentration dieser Masseeinheiten, d. h. ihre Anzal in einem gegebenen Volumen, ist bei gegebener Temperatur be stimmend für den Druck, der auf die Wand eines von dem be treffenden Stoff homogen erfüllten Gefäßes ausgeübt wird.

Von Einzelmolekülen eines Stoffes kann jedoch nu im fluiden Zustand die Rede sein, d. h. bei Gasen Flüssigkeiten und amorph festen Stoffen. Dem Gas zustand vergleichbar ist der Zustand verdünnter Lösunge eines Stoffes in einer Flüssigkeit und vielleicht auch der Zustan verdünnter fester Lösungen. Der bei Lösungen für die Molekular konzentration maßgebende Druck ist der osmotische Druck der vom gelösten Stoff auf eine semipermeable, nur für das Lösungs mittel durchlässige Wand ausgeübt wird.

Für den kristallinischen Zustand haben di neuesten Ergebnisse der Röntgenspektroskopie gezeigt, daß in Kristall eine regelmäßige, ununterbrochene, netzförmige Struktu vorliegt, die auf gegenseitiger Bindung einzelner Atome und Atom-

gruppen beruht, so daß der ganze Kristallkörper als ein chemisch zusammengesetzter Komplex anzusehen ist, der nicht wie das Molekül durch eine bestimmte Massengröße ausgezeichnet ist.

Hier haben wir es mit dem Begriff des Einzelmoleküls zu tun, und zwar vorzugsweise im verdünnten Gaszustand und im Zustande verdünnter Lösungen. Denn nur bei größeren Verdünnungen, also bei kleineren Konzentrationen zeigen die Moleküle eines Stoffes jene Selbständigkeit als physikalische Masseeinheiten, die sich nach einfachen Gesetzen in dem direkt oder indirekt meßbaren Druck äußert. Die Einfachheit dieser Gesetze besteht darin, daß der Druck der Massenkonzentration proportional bleibt. Bei größerer Konzentration machen sich zwei in entgegengesetzter Richtung wirkende Einflüsse geltend. Einmal bedingt die gegenseitige Annäherung der Moleküle das Auftreten von Attraktionskräften zwischen ihnen, die man als reine Massenanziehung oder als chemisches Bindungsbestreben deuten kann, wodurch der äußere bzw. osmotische Druck kleiner ausfällt als es jenen einfachen Gesetzen entspricht. Andrerseits wird der freie Spielraum der Moleküle innerhalb eines gegebenen Volumens durch das Vorhandensein der Moleküle selbst um einen Betrag verringert, der dem Gesamtvolumen gegenüber eine um so größere Rolle spielt, je mehr die Konzentration anwächst. Dies bedingt aber die Aufwendung eines größeren Druckes, als von den einfachen Gesetzen verlangt wird. Wenn wir, von außerordentlich großer Verdünnung ausgehend, den Druck allmählich steigern, pflegt zunächst der erste, dann der zweite Einfluß das Übergewicht zu haben.

Den so auftretenden Anomalien gegenüber kann man zwei verschiedene Standpunkte einnehmen — ähnlich wie gegenüber den Abweichungen von anderen Naturgesetzen. Entweder sucht man nach einem komplizierteren Gesetz, das unter Voraussetzung gleichbleibender Molekulargröße den Abweichungen Rechnung trägt. Diesen Standpunkt hat *van der Waals* bei Aufstellung seiner Zustandsgleichung eingenommen, in deren Sinne wir die Anomalien bereits gedeutet haben.

Man kann aber auch die strenge Gültigkeit des einfachen Gesetzes in der Weise postulieren, daß der Druck der Molekülkonzentration streng proportional bleiben soll und dieses Postulat als Definition für die Molekulargröße benutzen. Die Anomalien machen sich dann dadurch geltend, daß man ein anomales Molargewicht findet.

Beide Standpunkte sind formell gleichberechtigt. Ob man sich auf den einen oder anderen stellt, ist eine Frage der Zweckmäßigkeit, nämlich der Frage, wie sich ein Problem innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Grenzen am einfachsten behandeln und deuten läßt.

Den experimentellen Befunden gegenüber ist die ausschlie liche Einnahme eines der beiden Standpunkte kaum zu rechtfertig Soweit sich aber nur der zuerst genannte komplizierende Einfl in einem anomal kleinen Druck geltend macht,ersche im allgemeinen derjenige Standpunkt als zweckmäßig und a reichend, der die strenge Gültigkeit des einfachen Gesetzes vora setzt und darauf die Definition des Molargewichtes begründ Dann wird ein anomal großes Molargewicht gefunden u dahin gedeutet, daß eine Polymerisation einfacher Moleki erfolgt ist, worin die Auffassung liegt, daß die bei der Annäheru der Moleküle wirksamen Kräfte chemischer Natur sind.

Wenn man eine bestimmte Molekülart für den untersucht Stoff voraussetzt, tritt auch häufig der Fall ein, daß der Dru anomal groß, das Molargewicht anomal klein ausfäl Daraus ergibt sich analog die Annahme einer Dissoziati der als gegeben betrachteten Molekülart.

Polymerisation und Dissoziation bringen n zwei verschiedene Auffassungen ein und derselben Erscheinu zum Ausdruck. Denn eine Polymerisation einfacher Moleküle gleichbedeutend mit einer Dissoziation komplizierter Molekü Praktisch macht sich die Gleichheit dadurch geltend, daß d Molargewicht in beiden Fällen mit wachsender Konzentrati ansteigt.

Der zweitgenannte Einfluß des freien Spielraumes der Molekü dessen im Verhältnis zum Gesamtvolumen stärkere Abnahme ein anomal großen Druck bedingt, tritt bei Lösungen seltener deutlich in die Erscheinung, daß er genau verfolgt werden kan Da er zudem durch den ersten Einfluß oft überdeckt wird und inn halb der gebräuchlichen Konzentrationen verhältnismäßig gering i läßt er sich nur dann klar herausschälen, wenn aus chemisch Gründen eine Dissoziation der betrachteten Molekülart au geschlossen erscheint, wie etwa bei Benzol oder Naphthalin. D Postulat der strengen Gültigkeit des einfachen Gesetzes wür hier zu einem anomal kleinen Molargewicht, also zu eine Widerspruch führen.

Deshalb ist hier die Einführung einer Korrekturgröße für d Volumen angebracht und in einigen Fällen mit dem Erfolg durc geführt worden, daß das Molargewicht sich innerhalb weite Konzentrationsgrenzen als konstant und dem Normalwert se naheliegend erwies.

Die letztere Erscheinung, die bei Lösungen durch das Lösung mittel noch weiter kompliziert wird, tritt in ihrer Wichtigkeit w hinter die erstere Erscheinung und ihre Deutung als Polymerisati bzw. Dissoziation zurück. Sie wird trotzdem an geeigneter Ste

kurz behandelt werden, da ihre zahlenmäßige Auswertung oder wenigstens ihre Berücksichtigung manchmal von Vorteil sein kann.

2. Mol, Molargewicht, Molzahl.

Das „Molargewicht" ist von dem eigentlichen „Molekulargewicht", d. h. dem absoluten Gewicht des Einzelmoleküls zu unterscheiden. Das Molargewicht ist das Grammgewicht von $6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}$ oder 610.000 Trillionen Einzelmolekülen. Die Masse von $6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}$ Einzelmolekülen heißt ein „Mol". Die Anzahl der auf eine gegebene Stoffmenge entfallenden Mole ist die „Molzahl", sie beträgt nur $\frac{1}{6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}}$ der „Molekülzahl", d. i. der wirklichen Anzahl der Einzelmoleküle in derselben Stoffmenge.

Das Gewicht g einer gegebenen Stoffmenge stellt sich somit dar als Produkt aus dem Molargewicht M und der Molzahl n, entsprechend der Gleichung:

$$g = M \,.\, n \quad \text{oder} \quad M = \frac{g}{n} \quad \text{oder} \quad n = \frac{g}{M} \quad \ldots\ldots \quad 1).$$

Es ist empfehlenswert, den von *Wilhelm Ostwald* eingeführten und von vielen neueren Autoren befolgten Gebrauch der Namen „Mol", „Molargewicht", „Molzahl" anzunehmen. Die Unterscheidung dieser Begriffe von dem „Einzelmolekül", dem eigentlichen „Molekulargewicht" und der wirklichen „Molekülzahl" ist um so wichtiger, als neuerdings auch die letzteren, absoluten Größen der physikalischen Messung zugänglich geworden sind und nicht mehr ins Reich unbewiesener Hypothesen gehören.

Der jetzt mit großer Sicherheit bekannte Faktor $6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}$ ist die sogenannte *Loschmidt*sche Zahl, bezogen auf ein Mol und gibt an, wieviel Einzelmoleküle auf ein Mol eines Stoffes entfallen.

Das „Molargewicht" ist demnach nur ein „relatives Molekulargewicht", das zu den gleichfalls nur „relativen" Atomgewichten in bestimmten einfachen Beziehungen steht.

3. Molargewicht als Atomgewichtssumme und Molekularformel.

In dem gleichen Verhältnis wie das Molargewicht zum Gewicht des Einzelmoleküls steht das Atomgewicht zum Gewicht des einzelnen Atoms. Das Atomgewicht ist das Grammgewicht von $6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}$ Atomen. Die Masse von $6{\cdot}1 \,.\, 10^{23}$ Atomen heißt ein „Grammatom".

Die Vorstellung von der Zusammensetzung des Moleküls aus einer Anzahl gleicher oder verschiedener Atome schließt die Forde-

rung ein, daß das Molargewicht als Atomgewichtssumme der an einer Verbindung beteiligten Elemente sich wiederfinden muß, wobei die Atomgewichte mit den ganzzahligen Faktoren 1, 2, 3 usw. multipliziert erscheinen, die den ganzzahligen Indices in der Molekularformel des betreffenden Stoffes entsprechen.

Die Atomgewichtssumme des Traubenzuckers $C_6 H_{12} O_6$ $(6 \times 12 + 12 \times \times 1{\cdot}01 + 6 \times 16) = 180{\cdot}1$ ist als Molargewicht mit großer Annäherung, nämlich mit dem Wert 183·1 durch genaue Gefrierpunktsbestimmungen an wässerigen Lösungen bestätigt worden[1]).

Diese Folgerung steht im Einklang mit den Verbindungsgesetzen, die unter dem Namen der konstanten und multiplen Proportionen bekannt sind.

Liegt also eine Verbindung von der Molekularformel $C_p H_q O_r$ vor, wobei p, q, r die ganzzahligen Atomindices sind, so ist das Molargewicht M gegeben durch die Gleichung:

$$M = p \,.\, 12 + q \,.\, 1{\cdot}01 + r \,.\, 16 \quad \ldots\ldots \quad 2).$$

Wenn ferner die Gewichtsprozente, nach denen die Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, durch x, y, z dargestellt werden, so fordert der Proportionensatz für das Verhältnis eines Mols zu der Masse von 100 g der Verbindung.

$$M : 100 = (p \,.\, 12) : x = (q \,.\, 1{\cdot}01) : y = (r \,.\, 16) : z$$

oder

$$p = \frac{x \,.\, M}{100 \times 12} \qquad q = \frac{y \,.\, M}{100 \times 1{\cdot}01} \qquad r = \frac{z \,.\, M}{100 \times 16} \quad \ldots \quad 3).$$

Folglich können die Zahlenindices p, q, r und somit die Molekularformel auf Grund der Elementaranalyse und einer hinreichend genauen Molargewichtsbestimmung leicht berechnet werden.

Die Elementaranalyse der d-Arabinose ergab[2]):

39·96% C 6·82% H 53·22% O

Andrerseits haben Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Arabinoselösungen zu dem Molargewicht 150·3 geführt[3]).

Die Gl. 3) liefern:

$$p = \frac{39{\cdot}96 \,.\, 150{\cdot}3}{1200} = 5{\cdot}00$$

$$q = \frac{6{\cdot}82 \,.\, 150{\cdot}3}{101} = 10{\cdot}10$$

$$r = \frac{53{\cdot}22 \,.\, 150{\cdot}3}{1600} = 5{\cdot}00,$$

---

1) *Abbeg*: Zeitschr. f. physik. Chem. **20**. 223 (1896).

2) *Scheibler*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **6**. 614 (1873).

3) *Brown* und *Morris*: Journ. of the Chem. Soc. London. **53**. 619 (1888).

also fast exakt die ganzen Zahlen 5, 10, 5, womit die Molekularformel $C_5 H_{10} O_5$ der d-Arabinose mit der Atomgewichtssumme $(5 \times 12 + 10 \times 1{\cdot}01 + 5 \times 16) = 150{\cdot}1$ abgeleitet ist.

Eine solche direkte Ableitung der Molekularformel verlangt zwar ziemlich genaue Bestimmungen, hat aber den großen Vorteil, daß sie für die gesonderte Berechnung der Atomzahl jedes einzelnen Elementes anwendbar ist. Man kann folglich, unter Ausschaltung sämtlicher anderer Elemente, z. B. aus der Kohlenstoffbestimmung und der Molargewichtsbestimmung sofort ermitteln, in welche C-Reihe eine noch unbekannte Verbindung gehört.

Triacetylglucal wies einen Kohlenstoffgehalt von 52·82% und ein Molargewicht von 266·4 auf[1]). Daher ist die Kohlenstoffzahl

$$p = \frac{52{\cdot}82 \times 266{\cdot}4}{1200} = 11{\cdot}7$$

oder annähernd 12. Die Verbindung gehört also in die C_{12}-Reihe.

Was von den einzelnen Elementen einer Verbindung gilt, trifft auch für ganze Elementgruppen oder Radikale zu. Wenn wir mit R die Atomgewichtssumme des Radikals bezeichnen, welches in der Atomgewichtssumme der ganzen Verbindung n-mal vorhanden sein möge, so gilt

$$M : 100 = (n \,.\, R) : x,$$

wobei x der Gewichtsprozentgehalt des Radikals ist. Folglich ist die Anzahl n der Radikale R im Molekül

$$n = \frac{x \,.\, M}{100\, R} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4).$$

Hiernach gestaltet sich die Bestimmung der Acetylgruppen in dem oben behandelten Triacetylglucal wie folgt: 1 g des Präparates verbrauchte zur Verseifung 11·05 cm^3 n-Barytlösung, entsprechend

$$\frac{11{\cdot}05 \times (CH_3CO)}{1000} = \frac{11{\cdot}05 \times 43{\cdot}02}{1000} = 0{\cdot}4754\, g$$

oder 47·54% Acetyl. Die Anzahl n der Acetylradikale im Molekül (M gefunden = 266·4) ergibt dann:

$$n = \frac{47{\cdot}54 \times 266{\cdot}4}{4302} = 2{\cdot}94$$

oder annähernd 3.

Schließlich fordert der Proportionensatz ein konstantes Verhältnis zwischen dem Gewicht einer Verbindung und dem Gewicht eines anderen Stoffes, der quantitativ an einer vollständigen Reaktion der Verbindung beteiligt ist, gleichgültig ob der betreffende Stoff bei der Reaktion verbraucht oder gebildet wird. Wenn der verbrauchte Stoff, wie es häufig der Fall ist, titrimetrisch gemessen

[1]) *E. Fischer* Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **47**. 200 (1914).

wird, kann an Stelle des Gewichtes ein diesem äquivalente Volumen der betreffenden Normallösung treten.

Es sei z. B. $Q\,(CO\,.\,CH_3)_n$ eine Acetylverbindung mit der z bestimmenden Anzahl n der Acetylgruppen. 1 g der Verbindun möge zur Verseifung v cm^3 n-Barytlösung verbrauchen. Das ge fundene Molargewicht sei M. Dann ist:

$$M : 1 = (1000\,n) : v,$$

also

$$n = \frac{M\,.\,v}{1000} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Man erkennt jetzt, daß im vorigen Beispiel ein rechnerischer Umwe eingeschlagen wurde. Es war gar nicht nötig, das Gewicht des Acetyls z berechnen, sondern das gefundene Molargewicht ($M = 266{\cdot}4$) brauchte nu mit einem Tausendstel der verbrauchten 11·05 cm^3 Barytlösung multiplizier zu werden:

$$n = \frac{266{\cdot}4\,.\,11{\cdot}05}{1000},$$

um zu derselben Zahl $n = 2{\cdot}94$ zu gelangen.

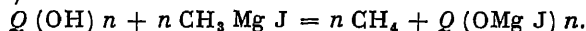
Wenn ein zu bestimmendes Radikal einem Mol eines gasförmigen Stoffes entspricht und 1 g der untersuchten Verbindung mit dem Molargewicht M bei der benutzten Reaktion v cm Gas (reduziert auf 0° und 760 mm) entwickelt oder verschwinden läßt, so gilt die Proportion:

$$M : 1 = (22412\,n) : v,$$

also

$$n = \frac{M\,.\,v}{22412} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

Hydroxylverbindungen reagieren mit Methylmagnesiumjodid nach dem Schema[1])

$$Q\,(OH)\,n + n\,CH_3\,Mg\,J = n\,CH_4 + Q\,(OMg\,J)\,n.$$

1 g Mannit, dessen Molekulargewicht $M = 182{\cdot}1$ als bekannt vorausgesetz wurde, lieferte bei der Reaktion 735·7 cm^3 Methan (0°, 760 mm). Daher wird die Anzahl der Hydroxylgruppen zu

$$n = \frac{182{\cdot}1 \times 735{\cdot}7}{22412} \doteq 6{\cdot}0,$$

also 6 gefunden.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Jede an einer Verbindung ausgeführte quantitative Analyse liefert unter Hinzuziehung des Molargewichtes als Atomgewichtssumme das Multiplum eines bestimmten Atoms oder einer bestimmten Atomgruppe, welches in der Molekularformel der Verbindung enthalten ist, und zwar unabhängig von den Multipla anderer Atome oder Atomgruppen der Verbindung.

[1]) *Zerewitinoff*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40.** 2029 (1907).

Das in diesem Abschnitt gekennzeichnete Verfahren der Kombination einzelner analytischer Daten mit dem Molargewicht erlaubt die schrittweise Aufklärung unerforschter Verbindungen, ohne daß man zunächst eine vollständige Molekularformel oder Konstitutionsformel hypothetisch aufzustellen braucht, die oft nachträglich nach den Befunden der Analyse korrigiert werden muß.

Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist, daß entweder bereits der theoretische Wert des Molargewichtes feststeht oder genügend exakte Molargewichtsbestimmungen vorliegen. Die Annäherung der berechneten Multipla an ganze Zahlen kann als Kriterium für die Brauchbarkeit und Genauigkeit des benutzten Molargewichtswertes dienen.

Tabelle 1.

Ermittlung der Atomzahl bzw. Atomgruppenzahl n bei bekanntem Molargewicht M.

A = Verbindungsgewicht des analysierten Bestandteiles der Verbindung oder Äquivalentgewicht des quantitativ ermittelten Reaktionsteilnehmers.

Gramm untersuchte Verbindung	100 g	1 g	1 g
Resultat der quantitativen Analyse . . .	x g	v cm^3 norm. Lösung	v cm^3 Gas (0^0, 760 mm)
Atomzahl bzw. (Atomgruppenzahl) n . . .	$\frac{x \cdot M}{100\,A}$ $\left(\frac{x \cdot M}{100\,u\,A}\right)$	$\frac{v \cdot M}{1000}$ $\left(\frac{v \cdot M}{1000\,u}\right)$	$\frac{v \cdot M}{22412}$ $\left(\frac{v \cdot M}{22412\,u}\right)$

Die ganze Zahl u in den eingeklammerten Ausdrücken berücksichtigt den Fall, daß nicht 1, sondern mehrere Gewichtsäquivalente oder Normalvolumina Lösung (je 1000 cm^3) oder Gas (je 22412 cm^3) für den Reaktionsteilnehmer in Betracht kommen.

4. Minimalgewichte.

(„Chemische Molargewichtsbestimmung“.)

Es sei ein Atom oder eine Atomgruppe n-mal in der Molekularformel einer Verbindung enthalten, und die Analyse möge x% des

betreffenden Elementes oder des betreffenden Radikals ergeben haben, so ist in Übereinstimmung mit Gl. 4) das Molargewicht

$$M = \frac{100\, n \times A}{x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7),$$

wenn A gleichzeitig das zugehörige Atomgewicht bzw. Radikalgewicht bedeutet.

Da n mindestens 1 sein muß, folgt für M ein Minimalwert von

$$\text{Min.} = \frac{100\, A}{x} = \frac{M}{n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8).$$

5-Brom-5-methoxy-hydurilsäure weist 22·3% Brom auf[1]), hat folglich ein Minimalgewicht von

$$\text{Min.} = \frac{100\,.\,79{\cdot}9}{22{\cdot}3} = 358{\cdot}9,$$

wodurch das angenommene Formelgewicht, $C_9\,H_7\,O_7\,N_4\,Br = 363{\cdot}1$, gute Bestätigung findet.

Ein so auf Grund einer quantitativen Analyse ohne Kenntnis oder ohne Benutzung des Molargewichtes erhaltener Minimalwert stellt mithin einen ganzzahligen Bruchteil des Molargewichtes dar und wird zweckmäßig als „Minimalgewicht" bezeichnet[2]).

„Minimalgewichte" spielen für die Bewertung jeglicher chemisch quantitativen Feststellungen, die zur Aufklärung chemischer Verbindungen gemacht werden, eine sehr bedeutende, ja, wie man behaupten kann, die wesentlichste Rolle. Denn „Minimalgewichte" sind „implicite" in allen rechnerischen Auswertungen quantitativer Analysenergebnisse enthalten, mag es sich um eine Elementaranalyse oder um eine Konstitutionsbestimmung, d. h. die Analyse bestimmter Atomgruppen handeln.

Es erscheint durchaus von Vorteil, Minimalgewichte mehr als bisher üblich, „explicite" aus den Analysendaten abzuleiten und in den Vordergrund der Betrachtung zu stellen. Denn ein höchstes, aus verschiedenartigen, quantitativen Feststellungen er-

---

[1]) *Biltz*, *Heyn* und *Hamburger*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **49**. 662 (1916).

[2]) Weil die Analysen verschiedener Bestandteile einer Substanz im allgemeinen verschiedene Minimalgewichte liefern, sprechen wir nicht von „dem", sondern von „einem" Minimalgewicht.

mitteltes Minimalgewicht einer Substanz stellt die wichtige Grenze dar, bis zu welcher die rein chemisch analytische Forschung in der Erkenntnis des Aufbaues der Atome und Atomgruppen zu größeren Komplexen gelangen kann, ohne allerdings über die physikalische Selbständigkeit dieser Komplexe als Moleküle etwas auszusagen.

Gerade die letztere Einschränkung läßt die Beziehung eines Minimalgewichtes einer Substanz zu ihrem Molargewicht besonders deutlich hervortreten und den Wert der physikalischen Molargewichtsbestimmung für die abschließende Beurteilung klar erkennen.

Der hier angedeutete Weg pflegt als „chemische Molargewichtsbestimmung" bezeichnet, in Lehre und Methodik aber nur kümmerlich behandelt und auf ganz wenige Sonderfälle beschränkt zu werden[1]).

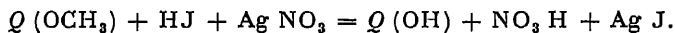
Die eingebürgerte Bezeichnung „chemische Molargewichtsbestimmung" müßte zweckmäßig aufgegeben werden. Denn wie im Laufe dieser Abhandlung immer deutlicher werden wird, ist das Molargewicht ein rein physikalischer Begriff, dessen Bedeutung für die Chemie darin besteht, daß sich ihm die „chemischen" Minimalgewichte in ganzzahligen Verhältnissen $1:n$ erfahrungsgemäß unterordnen. Das Molargewicht als solches kann aber nicht „chemisch" bestimmt werden.

In Gl. 8)

$$\text{Min.} = \frac{100\,A}{x}$$

kann A wiederum auch das einer bestimmten Reaktion entsprechende Verbindungsgewicht oder das äquivalente Volumen irgendeines zweiten, durch die betreffende Reaktion mit der Verbindung verknüpften Stoffes sein, wenn für x der entsprechende Wert eingesetzt wird.

Die *Zeisel*sche Bestimmung der Methoxylgruppen beruht auf der Reaktionsgleichung

$$Q\,(OCH_3) + HJ + Ag\,NO_3 = Q\,(OH) + NO_3\,H + Ag\,J.$$

Einer Methoxylgruppe ist also das einfache Verbindungsgewicht des Jodsilbers, $Ag\,J = 234{\cdot}8$ äquivalent.

---

[1]) Die einzigen, dem Verfasser bekannten Ausnahmen machen *Vaubel* in seinem „Lehrbuch der theoretischen Chemie" (Berlin 1903), wo die „chemische Molargewichtsbestimmung" an vielen Beispielen sehr umfangreich und bis zu einem gewissen Grade im Sinne dieser Ausführungen behandelt ist, ferner *Windisch* (Die Bestimmung des Molekulargewichtes. Berlin 1892), der die Prinzipien der „chemischen Molargewichtsbestimmung" klar entwickelt hat.

Wenn demnach für Chinin die Jodsilberzahl 72·31 (gefundenes Ag J bezogen auf 100 *g* Chinin) gefunden wurde[1]), so ist ein Minimalgewicht des Chinins

$$\text{Min.} = \frac{100 \, . \, 234{\cdot}8}{72{\cdot}31} = 324{\cdot}7,$$

welches entweder dem Molargewicht selbst oder einem ganzteiligen Bruchteil desselben gleich sein muß. Tatsächlich ist Chinin $C_{28} H_{24} N_2 O_2 = 324{\cdot}3$.

Bei Verwendung von Normallösungen bezieht man die verbrauchten Kubikzentimeter am besten auf 1 *g* der untersuchten Substanz. Dann ist in Gl. 8) $x = 100\, v\, cm^3$ und $A = 1000\, cm^3$ bzw. ein u-faches Multiplum von 1000 cm^3, also

$$\text{Min.} = \frac{1000}{v} \text{ bzw. Min.} = \frac{1000\, u}{v} \quad \ldots\ldots \quad 9).$$

Es werde das Molargewicht des Triacetylglucals als vorläufig unbekannt vorausgesetzt. Da 1 *g* des Präparates zur Verseifung 11·05 cm^3 n-Barytlösung verbrauchte, so ist ein Minimalgewicht des Triacetylglucals

$$\text{Min.} = \frac{1000}{11{\cdot}05} = 90{\cdot}50.$$

Wenn dann die Molargewichtsbestimmung 266·4 ergibt, so erkennt man, daß das gefundene Minimalgewicht mit 3 multipliziert werden muß, und hierdurch den naheliegenden aber genaueren Wert $M = 271{\cdot}5$ gibt, während der theoretische Wert für $C_{12} H_{16} O_7$ 272·1 ist. Es befinden sich also drei Acetylgruppen im Molekül.

Bei Entwicklung von Gasen ist wieder mit Bezug auf 1 *g* der untersuchten Substanz in Gl. 8) $x = 100\, v\, cm^3$ (0° und 760 *mm*) und $A = 22412\, cm^3$ bzw. ein n-faches Multiplum von 22412 cm^3, also

$$\text{Min.} = \frac{22412}{v} \text{ bzw. Min.} = \frac{22412\, u}{v} \quad \ldots\ldots \quad 10).$$

Es werde das Molargewicht des Alizarins[2]) als vorläufig unbekannt vorausgesetzt. 1 *g* Alizarin entwickelt mit Methylmagnesiumjodid 188·23 cm^3 Methan (0° und 760 *mm*). Folglich ist ein Minimalgewicht des Alizarins

$$\text{Min.} = \frac{22412}{188{\cdot}23} = 119{\cdot}1.$$

Da die Molekularformel des Alizarins, $C_{14} H_8 O_4$, mit dem Molargewicht 240·1, also dem doppelten Wert des gefundenen Minimalgewichtes sichersteht, sind demnach aus der Bruttoformel zwei Hydroxylgruppen abzusondern. $C_{14} H_6 O_2 (OH)_2$.

---

[1]) *Zeisel*: Monatsh. f. Chem. **6**. 995 (1885).

[2]) *Zerewitinoff*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**. 2028 (1907).

Tabelle 2.

Ermittlung von Minimalgewichten (bei unbekanntem Molargewicht M).

A = Verbindungsgewicht des analysierten Bestandteiles der Verbindung oder Äquivalentgewicht des quantitativ ermittelten Reaktionsteilnehmers.

Gramm untersuchte Verbindung	100 g	1 g	1 g
Resultat der quantitativen Analyse . .	x g	v cm^3 norm. Lösung	v cm^3 Gas (0^0, 760 mm)
Minimalgewicht (Min.) der untersuchten Verbindung	$\frac{100\,A}{x}$ $\left(\frac{100\,u\,A}{x}\right)$	$\frac{1000}{v}$ $\left(\frac{1000\,u}{v}\right)$	$\frac{22412}{v}$ $\left(\frac{22412\,u}{v}\right)$

Die ganze Zahl u in den eingeklammerten Ausdrücken berücksichtigt den Fall, daß nicht 1, sondern mehrere Gewichtsäquivalente oder Normalvolumina Lösung (je 1000 cm^3) oder Gas (je 22412 cm^3) für den Reaktionsteilnehmer in Betracht kommen.

Besondere Anwendungen.

Für eine Verbindung $C_p H_q O_r$ werden verschiedene Minimalgewichte erhalten, je nachdem man solche aus dem Prozentgehalt des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes oder des Sauerstoffes herleitet. Es ist nämlich in bezug auf: C, H, O

$$\text{Min.}_C = \frac{1}{p}\,(C_p H_q O_r)$$

$$\text{Min.}_H = \frac{1}{q}\,(C_p H_q O_r)$$

$$\text{Min.}_O = \frac{1}{r}\,(C_p H_q O_r).$$

Das heißt ein auf ein Element bezogenes Minimalgewicht fällt um so höher aus, je kleiner sein Atomindex in der Molekularformel ist.

Um also aus der Bestimmung eines Elementes ein möglichst hohes Minimalgewicht zu gewinnen, dessen richtiges Verhältnis

zum Molargewicht leicht zu übersehen ist, wird man die Daten für dasjenige Element wählen, welches im kleinsten Atomverhältnis in der Verbindung enthalten ist.

Vorausgesetzt, die Molekularformel wäre $C_p H_q O_r N$ mit x% N, so wäre das aus der Stickstoffzahl x% hergeleitete Minimalgewicht

$$\text{Min.} = \frac{100 \cdot 14{\cdot}01}{x} = C_p H_q O_r N,$$

also gleich dem Molargewicht selbst; bei einer Verbindung $C_p H_q O_r N_2$ würde aus der Stickstoffbestimmung das halbe Molargewicht als Minimalgewicht herauskommen usf.

Solche Fälle liegen im besonderen bei den Alkaloiden für Stickstoff, bei den Proteinen für Schwefel, bei den Phosphatiden und Nucleoproteiden für Phosphor, bei den Chlorophyllarten für Magnesium und bei den Hämoglobinen für Eisen vor.

a) Das mit dem Spartein identische Alkaloid Lupinidin weist einen Stickstoffgehalt von 12·10% auf[1]. Da N = 14·01 ist, so folgt ein Minimalgewicht von:

$$\frac{100 \cdot 14{\cdot}01}{12{\cdot}10} = 115{\cdot}8.$$

Molargewichtsbestimmungen in gefrierendem Benzol ergaben im Mittel 227·7, also fast den doppelten Wert, so daß die Zahl 115·8 auf 231·6 zu verdoppeln ist und zwei Stickstoffatome im Molekül anzunehmen sind. Die für Lupinidin aufgestellte Formel $C_{15} H_{26} N_2$ = 234·3 stimmt hiermit gut überein.

b) Unter den Proteinen greifen wir das Weizenglobulin heraus, weil dasselbe in fünf verschiedenen Präparaten genau übereinstimmende Analysenwerte lieferte, die auch bei Gerstenglobulin und Roggenglobulin wiedergefunden wurden[2]. Der Schwefelgehalt dieser Präparate ist 0·69% (S = 32·06). Infolgedessen ist

$$\frac{100 \cdot 32{\cdot}06}{0{\cdot}69} = 4646$$

ein Minimalgewicht des Weizenglobulins. Dies entspricht in der Größenordnung Werten, die als Minimalgewichte auch für andere Eiweißarten wahrscheinlich gemacht worden sind[3].

c) Von den Phosphatiden sei das bekannteste, das Lecithin angeführt. Verschiedene Präparate ergaben fast übereinstimmend 4% Phosphor[4]. (P = 31·04.) Daraus folgt ein Minimalgewicht von

$$\frac{100 \cdot 31{\cdot}04}{4{\cdot}0} = 776{\cdot}0.$$

Wenn man eine für Lecithin vorliegende Molargewichtsbestimmung, die den Wert 1446 geliefert hat[5], als ausschlaggebend ansieht, so ist der gefundene Wert 776 auf 1552 zu verdoppeln, und es sind 2 Atome Phosphor im Molekül anzunehmen.

---

[1]) *Willstätter* und *Marx*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**. 325 (1904).

[2]) *Osborne*: *Abderhalden*s Biochem. Handlex. **4**. 31 (Berlin 1911).

[3]) *Vaubel*: Lehrbuch der theoretischen Chemie. Berlin 1903. S. 451 und 452.

[4]) *Ivar Bang*: *Abderhalden*s Biochem. Handlex. **3**. 230 (1911).

[5]) Daselbst.

d) Die gelbgrüne Komponente des Chlorophylls weist einen Magnesiumgehalt von 2·63% auf[1]). (Mg = 24·32.) Ein Minimalgewicht des Chlorophylls ist folglich

$$\frac{100 \cdot 24{\cdot}32}{2{\cdot}63} = 924{\cdot}7.$$

Die für die gelbgrüne Komponente aufgestellte Formel $C_{55}\,H_{70}\,O_6\,Mg =$ $= 907{\cdot}2$ stimmt hiermit befriedigend überein.

e) Das Oxyhämoglobin aus Pferdeblut hat einen Eisengehalt von 0·38%[2]) (Fe = 55·84), mithin ein Minimalgewicht von

$$\frac{100 \cdot 55{\cdot}84}{0{\cdot}38} = 14695.$$

Minimalgewichte von derselben Größenordnung sind von verschiedenen Forschern angegeben worden[3]).

Als besondere Funktion einer Atomgruppe ist die Acidität des Wasserstoffes aufzufassen, z. B. in der Carboxylgruppe — CO . OH der Carbonsäuren oder der Gruppe — SO_2 . OH der Sulfosäuren, deren Bestimmung meist durch einfache Acidimetrie möglich ist.

Wenn g Gramm einer scharf titrierbaren Säure $v\ cm^3$ einer normalen Alkalilauge zur Neutralisation verbrauchen, so ist ein Minimalgewicht der Säure, nach Gl. 9)

$$\text{Min.-Gew.} = \frac{1000\,g}{v}.$$

Ein so gefundenes Minimalgewicht ist identisch mit dem sogenannten Äquivalentgewicht der Säure. Wenn hinreichende Gründe dafür vorliegen, daß die Säure mehrbasisch ist, so wird das Minimalgewicht mit dem betreffenden ganzzahligen Faktor multipliziert.

Durch Oxydation von Cholesterin[4]) entsteht eine Säure, deren sonstige analytische Daten eine Entscheidung zwischen den Formeln $C_{20}\,H_{32}\,O_3 =$ $= 320{\cdot}4$ und $C_{27}\,H_{44}\,O_4 = 432{\cdot}5$ nicht gestatten.

Die Titration ergab 0·6536 g Säure, 15·65 cm^3 $n/_{10}$-Natronlauge, also ein Minimalgewicht von

$$\frac{1000 \cdot 0{\cdot}6536}{1{\cdot}565} = 417{\cdot}6.$$

Andrerseits verbrauchten 0·4848 g Säure 21·74 cm^3 $n/_{10}$-Kalilauge, woraus ein Minimalgewicht von

$$\frac{1000 \cdot 0.4848}{2{\cdot}174} = 223{\cdot}0,$$

also ungefähr nur die Hälfte, folgt. Damit ist die Entscheidung für die Formel $C_{27}\,H_{44}\,O_4 = 432{\cdot}5$ getroffen und gleichzeitig bewiesen, daß die Säure gegenüber Na OH nur einbasisch, gegenüber KOH aber zweibasisch reagiert. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Schwerlöslichkeit des sauren Natriumsalzes.

---

[1]) *Willstätter* und *Isler*: *Liebigs* Ann. **390**. 330 (1912).
[2]) *Abderhalden*: Zeitschr. f. physiol. Chem. **37**. 484 (1903).
[3]) Biochem. Handlex. **4**. 189 (1911).
[4]) *Diels* und *Abderhalden*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**. 3096 (1904).

Für die Alkalität basischer Stoffe gilt natürlich das Ei
sprechende: Wenn *g* Gramm einer scharf titrierbaren Base *v* c
einer normalen Säurelösung zur Neutralisation verbrauchen, so
das mit dem Äquivalentgewicht identische Minimalgewicht der Ba

$$\text{Min.-Gew.} = \frac{1000\,g}{v}.$$

Aus Glykokollsäureäthylester bildet sich neben Glycinanhydrid e
Base, die sogenannte „Biuretbase", deren reinste von Glycinanhydrid fr
Form mit verschiedenen Mineralsäuren unter Anwendung von Cocheni
als Indikator titriert wurde[1]). 0·2088 *g* verbrauchten 7·65 *cm*³ $n/_{10}$-Säu
Dies ergab ein Minimalgewicht von

$$\frac{10000 \,.\, 0{\cdot}2088}{7{\cdot}65} = 272{\cdot}9$$

Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Lösungen ergaben ein Molargewic
von 259 bzw. 266.

Damit wär die Natur der Biuretbase als Äthylester der vierfachen n
malen Glycylkette, nämlich als Amino-acetyl-amino-essigsäure-äthylest
$NH_2\,CH_2\,.\,CO\,(NHCH_2\,CO)_2\,NHCH_2\,.\,CO_2\,C_2\,H_5 = 274{\cdot}2$, bestätigt.

Eine weitere wichtige Funktion, deren Wert sich in chemisch
Äquivalenten äußert, ist der ungesättigte Charakter, der in de
Formelmodell als doppelte bzw. mehrfache Bindung dargeste
wird. Die Einheit dieses Funktionswertes wird zwei Äquivalent
eines einwertigen Elementes gleichgesetzt, das sich in einfach
Additionsreaktion an eine ungesättigte Verbindung anlagert.

Wenn 100 *g* Substanz *x g* Halogen durch einfache Anlagerun
d. h. ohne substitutionelle Nebenprozesse aufnehmen, so ist e
Minimalgewicht der ungesättigten Verbindung

$$\text{Min.-Gew.} = \frac{100 \,.\, 2\,\text{Hal}}{x}.$$

Hal bedeutet das Atomgewicht des betreffenden Halogens. D
Faktor 2 tritt auf, weil eine Doppelbindung durch je 2 Aton
Halogen abgesättigt wird.

Wenn der Verbrauch an Halogen jodometrisch gemessen wir
und wenn 1 *g* der ungesättigten Verbindung eine Halogenmeng
verbraucht, die *v cm*³ $n/_{10}$-Thiosulfatlösung entspricht, so wird da
Minimalgewicht einfach:

$$\text{Min.-Gew.} = 2 \,.\, \frac{10000\,g}{v}.$$

Für Phytol ist die Elementarformel $C_{20}\,H_{40}\,O = 296{\cdot}4$ aufgestellt un
ein Molargewicht von 300 gefunden worden[2]). 1 *g* Phytol addiert eine Jo
menge, die 71·28 *cm*³ $n/_{10}$-Thiosulfatlösung entspricht[3]). Das daraus folgend
Minimalgewicht

$$\frac{2 \,.\, 10.000}{71{\cdot}28} = 280{\cdot}6$$

---

[1]) *Curtius*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37.** 1287 (1904).

[2]) *Willstätter* und *Hocheder*: *Liebig*s Ann. **354.** 247 (1907).

[3]) *Willstätter, Mayer* und *Hüni*: *Liebig*s Ann. **387.** 84 (1911).

ist in praktischer genügender Übereinstimmung mit den vorher zitierten Zahlen und bestätigt e i n e Doppelbindung im Molekül.

Als weiteres Beispiel dafür, bis zu welcher Höhe ein Minimalgewicht durch eine einzige quantitative Analyse gefunden werden kann, sei noch der folgende interessante Fall behandelt:

Für Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-p-jodphenylmaltosazon[1] steht infolge seines Aufbaues die Osazonnatur sicher, es muß also darstellbar sein als $Q\,(N_2H\,.\,C_6H_4\,.\,J)_2$, mithin zwei Äquivalente Jod enthalten. (2 J = 253·84.) Da die Verbindung 6·35% Jod aufwies, ist ein Minimalgewicht

$$\text{Min.}\,\frac{100\,.\,253{\cdot}84}{6{\cdot}35} = 3997$$

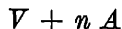
in guter Übereinstimmung mit der aus der Synthese abgeleiteten Formel $C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2 = 4022$.

In der Verbindung liegt der größte, bisher durch Synthese erreichte Atomkomplex vor. Das soeben berechnete Minimalgewicht (3997) entspricht der durch Molargewichtsbestimmung zu 3503 gefundenen Molekülgröße.

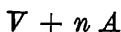
5. Ableitung von Minimalgewichten einer Verbindung aus ihren Derivaten.

A. Minimalgewichte aus Additionsverbindungen.

Eine Verbindung V möge n Äquivalente eines anderen genau analysierten Stoffes addieren und damit die Verbindung

$$V + n\,A$$

bilden. Wenn der Additionsvorgang selbst, also der Verbrauch an A durch gewichtsanalytische oder volumetrische Messung verfolgbar ist, so treten einfach die Betrachtungen des vorigen Abschnittes ein.

Wird aber erst das fertige Additionsprodukt

$$V + n\,A$$

der Analyse unterworfen, d. h. sein Prozentgehalt x an A festgestellt, so gilt zunächst für das Additionsprodukt

$$M' = \frac{100\,n\,A}{x}.$$

Das Molargewicht der ursprünglichen Verbindung ist dann

$$M = \frac{100\,n\,A}{x} - n\,A = \frac{n\,A}{x}\,(100 - x).$$

Da n mindestens gleich 1 sein muß, finden wir als Minimalgewicht für die ursprüngliche Verbindung

[1]) *E. Fischer* und *Freudenberg*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46.** 1135 (1913).

$$\text{Min.} = \frac{100\,A}{x} - A$$

$$= \frac{A}{x}(100 - x) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 11$$

Hierbei stellt der Minuend $\frac{100\,A}{x}$ der Differenz $\left(\frac{100\,A}{x} - A\right.$ das entsprechende Minimalgewicht $(\text{Min.})_1$ des Additionsprodukte dar, so daß

$$\text{Min.} = (\text{Min.})_1 - A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 12$$

ist.

Cyclo-octatetraen ($C_8H_8 = 104{\cdot}1$) gibt ein Bromadditionsprodukt, da einen Bromgehalt von 60·28% aufwies[1]). Da $Br_2 = 159{\cdot}9$ ist, so folgt nacl Gl. 9) als ein Minimalgewicht der ursprünglichen Verbindung

$$\text{Min.} = \frac{159{\cdot}9}{60{\cdot}28} \,.\, 39{\cdot}72 = 105{\cdot}4$$

in guter Übereinstimmung mit dem Formelgewicht.

Ein besonderer hierher gehöriger Fall ist die Addition von HCl o. dgl. an Verbindungen mit basischem Stickstoff oder basischem Sauerstoff.

Der Farbstoff der Preiselbeere, das Idaein, wird in Form von Idaeinchlorid isoliert, das einen Chlorgehalt von 7·31% aufweist[2]). Ein Minimalgewicht des Chlorides ist daher

$$(\text{Min.}) = \frac{100 \,.\, 35{\cdot}46}{7{\cdot}31} = 485{\cdot}1.$$

Das entsprechende Minimalgewicht des Idaeins folgt nun durch Abzug eines HCl-Äquivalentes (36·5) zu

$$\text{Min.} = 485{\cdot}1 - 36{\cdot}5 = 448{\cdot}6,$$

und bestätigt ausgezeichnet die für Idaein angenommene Formel $C_{21}H_{20}O_{11} = 448{\cdot}3$.

Lose Additionsprodukte bilden viele Verbindungen beim Auskristallisieren mit Lösungsmitteln, wie mit Aceton, Allylalkohol, Äthyläther, Äthylalkohol, Äthylenbromid, Benzoesäureester, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Hexan, Jodmethyl, Nitrobenzol, Phenol, Picolin, Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und vor allem mit Wasser[3]).

2,4-Dinitrobenzaldehyd kondensiert sich mit Benzidin; es sollte entschieden werden, ob beide NH_2-Gruppen des Benzidins mit je einem Molekül Aldehyd reagieren und im Kondensationsprodukt tatsächlich Tetranitrodibenzyliden-benzidin vorliegt[4]). Hierzu diente eine Additionsverbindung, die das Kondensationsprodukt mit Nitrobenzol bildet und die beim Erhitzen

---

[1]) *Willstätter* und *Heidelberger*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**. 520 (1913).

[2]) *Willstätter* und *Mollison*: *Liebigs* Ann. **408**. 33 (1914).

[3]) Vgl. *Hans Meyer*: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3. Aufl. Berlin 1916. S. 14.

[4]) *Sachs* und *Kempf*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**. 2710 (1902).

auf 120° C 18·24% Nitrobenzol verliert. Da Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$ = = 123·08 ist, so ist ein Minimalgewicht des Kondensationsproduktes

$$\frac{(100 - 18{\cdot}24) . 123{\cdot}08}{18{\cdot}24} = 551{\cdot}7$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem Formelgewicht $(NO_2)_2 C_6 H_3 . . CH : N . C_{12} H_8 . N : CH . C_6 H_3 (HO_2)_2 = C_{26} H_{16} O_8 N_6$ = 540·3.

Allerdings ist in solchen Fällen aus zweierlei Gründen Vorsicht geboten. Die Additionsverbindung ist nicht immer nach dem einfachen Schema $V + n A$, sondern oft auch nach dem Schema

$$u V + n A \text{ oder } V + \frac{n}{u} A$$

zusammengesetzt, wobei auch u eine ganze von 1 verschiedene Zahl ist; solche komplizierten Verhältnisse treten namentlich bei Kristallwasserverbindungen auf.

Für Calainsäure wurde die Formel $C_{18} H_{14} O_{11}$ = 406·2 gefunden. Die Kristallwasserverbindung der Calainsäure verliert beim Trocknen 9·95% Wasser (H_2O = 18·0)[1]). Ein Minimalgewicht der Calainsäure wäre demnach

$$\frac{100 . 18{\cdot}0}{9{\cdot}95} - 18{\cdot}0 = 180{\cdot}9 - 18{\cdot}0 = 162{\cdot}9.$$

Das Verhältnis des Formelgewichtes zu dem gefundenen Minimalgewicht ist 406·2/162·9 = 2·49, also annähernd 2·5 oder $2^1/_2$. Deshalb wird die wasserhaltige Calainsäure als $C_{18} H_{14} O_{11} + 2{\cdot}5 H_2O$ registriert. Diese Feststellung findet ihre natürliche Deutung darin, daß der Kristall sich regelmäßig aus je 2 Mol. Säure und 5 Mol. Wasser anordnet.

Hierher gehören weiter die Platindoppelsalze, Golddoppelsalze und Pikrate, für welche die notwendigen Daten in Tabelle 4 angegeben werden.

Ein besonderer Fall ist dadurch gegeben, daß eine Substanz mit dem Lösungsmittel in stetig veränderlichem und von der Konzentration der Lösung abhängigem Verhältnis Mischkristalle bildet. Dann könnte eine Zufallsanalyse ein konstantes rationales Molekularverhältnis zwischen Substanz und Lösungsmittel vortäuschen. Auf diesen Fall von „Mischkristallen“ oder „festen Lösungen“ werden wir später zurückkommen.

Als Beispiel sei hier nur kurz das Verhalten von Tiophen in Benzollösung erwähnt[2]). Es friert eine feste Lösung von Tiophen in Benzol aus, derart, daß der Gehalt der Mischkristalle an Tiophen der jeweiligen Konzentration der flüssigen Lösung annähernd proportional bleibt. Also kann nicht von einem konstanten Verhältnis zwischen Tiophen und Benzol in den Mischkristallen die Rede sein.

B. Minimalgewichte aus Substitutionsverbindungen.

Unter Substitution verstehen wir hier ganz allgemein den valenzchemischen Austausch eines oder mehrerer Atome oder

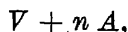
---

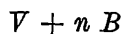
[1]) *Dimroth* und *Goldschmidt*: *Liebigs* Ann. **399**. 80 (1913).

[2]) *Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. 107 (1895).

Atomgruppen gegen ein oder mehrere andere Atome oder Atom
gruppen.

Eine Verbindung sei darstellbar in der Form

$$V + n\,A,$$

worin V und A einzelne Atome oder Atomgruppen bedeuten. A mög
ersetzt werden durch B, so daß wir ein Substitutionsderivat

$$V + n\,B$$

erhalten. Wird hierin der Bestandteil B zu x% festgestellt, so is
das Molargewicht des Substitutionsderivats

$$M' = \frac{100\,n\,B}{x}$$

und dasjenige der ursprünglichen Verbindung

$$M = \frac{100\,n\,B}{x} - n\,(B - A)$$

für $n = 1$ folgt als ein Minimalgewicht der ursprünglichen Ver
bindung

$$\text{Min.} = \frac{100\,B}{x} - (B - A) \quad \ldots\ldots \quad 13$$

Weil der Minuend $\frac{100\,B}{x}$ das entsprechende Minimalgewich
(Min.)$_1$ des Substitutionsproduktes ist, so folgt:

$$\text{Min.} = (\text{Min.})_1 - (B - A) \quad \ldots\ldots \quad 14$$

Aus Curcumaöl wurde ein Keton, das Curcumon, erhalten, desse
Semicarbazon 17·16% Stickstoff ergab[1]). Da ein Semicarbazon A (: N . NH
. CO . NH_2) 3 Atome Stickstoff (3 N = 42·03) enthält, liefert die Stickstof
bestimmung als ein Minimalgewicht des Semicarbazons

$$(\text{Min.})_1 = \frac{100 \,.\, 42{\cdot}03}{17{\cdot}16} = 244{\cdot}9.$$

Weil der Ketonsauerstoff O = 16 durch den Semicarbazonrest CH_3CN_3 =
= 73·1 ersetzt wurde, ist nunmehr das entsprechende Minimalgewicht de
Ketons

$$\text{Min.} = 244{\cdot}9 - (73{\cdot}1 - 16) = 187{\cdot}8,$$

wodurch die für das Curcumon aufgestellte Formel $C_{13}H_{18}O$ = 190·2 gu
bestätigt wird.

Eine besonders häufige Anwendung findet das Verfahren zu
Ableitung eines Minimalgewichtes organischer Säuren aus de
Metallsalzen.

---

[1]) *Rupe*: *Luksch* und *Steinbach*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**. 251 (1909).

100 g des Zinksalzes der Humussäure[1]) ergaben 11·54 g Zinkoxyd. (ZnO = 81·37.) Unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Zinkes ist daher ein Minimalgewicht der Humussäure (Zn = 65·4)

$$\frac{100 \cdot 81{\cdot}37}{2 \cdot 11{\cdot}54} - \left(\frac{65{\cdot}4}{2} - 1{\cdot}0\right) = 352{\cdot}6 - 31{\cdot}7 = 320{\cdot}9.$$

100 g des Bariumsalzes der Humussäure ergaben 23·75 g Bariumcarbonat ($BaCO_3$ = 197·38.) Unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Bariums ist daher ein Minimalgewicht der Humussäure (Ba = 137·4)

$$\frac{100 \cdot 197{\cdot}38}{2 \cdot 23{\cdot}75} - \left(\frac{137{\cdot}4}{2} - 1{\cdot}0\right) = 415{\cdot}5 - 67{\cdot}7 = 347{\cdot}8$$

in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Tabelle 3.

Ableitung von Minimalgewichten

	Aus Additionsderivaten	Aus Substitutionsderivaten
Ursprüngliche Verbindung . .	V	$V + nA$
Derivat mit einem festgestellten Minimalgewicht $(\text{Min.})_1$ . .	$V + nA$	$V + nB$
Minimalgewicht der ursprünglichen Verbindung	$(\text{Min.})_1 - A$	$(\text{Min.})_1 - (B - A)$

6. Kombination verschiedener Analysen bzw. Minimalgewichte einer Verbindung.

Die Beispiele des vorigen Abschnittes haben gezeigt, daß zwar in vielen Fällen ein aus der Analyse abgeleitetes Minimalgewicht ohne weiteres mit dem Molargewicht identisch ist; in anderen Fällen wurde jedoch nicht ein Ganzes, sondern ein kleinerer ganzzahliger Bruchteil des Molargewichtes erhalten, z. B. $^1/_2$, $^1/_3$ u. dgl.

Zur vollständigen Aufklärung einer Verbindung von der chemischen Seite her muß das Bestreben herrschen, ein möglichst hohes Minimalgewicht ableiten zu können, weil die unmittelbare Übereinstimmung mit dem „physikalischen Molargewicht“ dann um so wahrscheinlicher wird. Das gilt besonders für solche Verbindungen, bei denen die Methoden der Molargewichtsbestimmung deshalb versagen, weil es nicht möglich ist, sie ohne sonstige Veränderung in die molekulare Verteilung des Gaszustandes oder einer Lösung überzuführen. Man muß sich dann mit einem möglichst hohen Minimalgewicht und der aus Analogiegründen oft zu verstärkenden Wahrscheinlichkeit begnügen, daß damit bereits die Größe des physikalisch selbständigen Moleküls erreicht ist.

[1]) *Fuchs*: Chem.-Ztg. **44**. 551 (1920).

In der Molekularformel einer Verbindung vom Molargewicht M sei der Bestandteil A q-mal, der Bestandteil B p-mal enthalten. Dann ergibt die Analyse von A ein Minimalgewicht

$$\text{Min.}_A = \frac{1}{p} M,$$

die Analyse von B ein anderes Minimalgewicht

$$\text{Min.}_B = \frac{1}{q} M.$$

Es ist also:

$$\text{Min.}_A : \text{Min.}_B = q : p \quad \ldots\ldots\ldots \quad 15).$$

oder

$$\frac{1}{\text{Min.}_A} : \frac{1}{\text{Min.}_B} = p : q.$$

Wenn das Verhältnis $q : p$ in möglichst kleinen ganzen Zahlen als $q' : p'$ wiedergegeben wird, so resultiert aus der Kombination beider Minimalgewichte ein neues Minimalgewicht:

$$\text{Min.}_{AB} = p' . \text{Min.}_A = q' . \text{Min.}_B \quad \ldots\ldots \quad 15\,a).$$

Für Triacetylglucal folgt aus C,H-Bestimmung ein Sauerstoffgehalt von 41·20 % und daraus ein Minimalgewicht von

$$\text{Min.}_0 = \frac{100 . 16}{41{\cdot}20} = \mathbf{38{\cdot}8}.$$

Aus der Verseifungszahl folgte wie S. 580 ausgeführt

$$\text{Min. }_{Ac} = \frac{1000}{11{\cdot}05} = \mathbf{90{\cdot}5}$$

Auf ganze Zahlen abgerundet ist also:

$$\begin{aligned}\text{Min.}_0 : \text{Min.}_{Ac} &= 39 : 91 \\ &= (3 . 13) : (7 . 13)\end{aligned}$$

oder in möglichst kleinen ganzen Zahlen

$$\text{Min.}_0 : \text{Min.}_{Ac} = 3 : 7.$$

Folglich ist das kombinierte Minimalgewicht

$$\begin{aligned}\text{Min.}_{0,\,Ac} &= 7 . \text{Min.}_0 = 7 . 38{\cdot}8 = \mathbf{271{\cdot}6} \\ &= 3 . \text{Min.}_{Ac} = 3 . 90{\cdot}5 = \mathbf{271{\cdot}5}.\end{aligned}$$

Es ist also ein chemisches Minimalgewicht gefunden worden, das mit dem „physikalisch“ kontrollierten theoretischen Molargewicht 272·1 praktisch identisch ist.

Die hier dargelegte Methode ist verwandt mit der üblichen Ableitung der sogenannten „Bruttoformel“ aus der vollständigen Elementaranalyse. Bei höher molekularen Verbindungen treten dabei oft Zweifel über die richtige Wahl derjenigen kleinsten ganzen Zahlen auf, durch die das Verhältnis $p : q : r$ usw. auszudrücken ist, weil oft verschiedene, naheliegende Verhältnisse, z. B. 21 : 30 : 5

und 25 : 36 : 6 so kleine Unterschiede geben, daß sie innerhalb der Versuchsfehler fallen.

Es empfiehlt sich daher, namentlich bei noch unaufgeklärten Substanzen, von vornherein neben elementaranalytischen Ergebnissen konstitutive Funktionen zur Berechnung der Formel heranzuziehen.

Das Humulon[1]), ein Bitterstoff des Hopfens, läßt sich mit Alkalilauge scharf titrieren, indem 1 *g* 2·773 cm^3 n-Na OH verbraucht. Daraus folgt ein Minimalgewicht von

$$\text{Min.} = \frac{1000}{2{\cdot}773} = 360{\cdot}6.$$

Andrerseits gibt Humulon mit o-Phenylendiamin ($C_6 H_8 N_2 = 108{\cdot}1$) ein Additionsprodukt, das durch Elementaranalyse

68·94% C 8·27% H

aufwies.

Unter der Annahme, daß je 360 *g* Humulon und 108·1 *g* o-Phenylendiamin zusammengetreten sind, ist nunmehr für das gefundene Minimalgewicht des Humulons nach Tabelle 1, S. 577

$$\text{die Kohlenstoffzahl } p = \frac{68{\cdot}94\,(360{\cdot}6 + 108{\cdot}1)}{1200} - 6 = 27 - 6 = \mathbf{21}$$

$$\text{Die Wasserstoffzahl } q = \frac{8{\cdot}27\,(360{\cdot}6 + 108{\cdot}1)}{101} - 8 = 38 - 8 = 30,$$

die Sauerstoffzahl r folgt schließlich aus der Gleichung

$$12\,.\,21 + 1{\cdot}01\,.\,30 + 16\,r = 360{\cdot}6$$

oder

$$r = \frac{360{\cdot}6 - 252 - 30{\cdot}3}{16} = \frac{78{\cdot}3}{16} = \mathbf{5}.$$

Die so resultierende Formel des Humulons ist also $C_{21} H_{30} O_5 = 362{\cdot}3$. Molargewichtsbestimmungen haben zu naheliegenden Werten geführt und die bei obiger Ableitung gemachte Voraussetzung bestätigt.

7. Tabelle zur Berechnung von Minimalgewichten.

Entsprechend der Bedeutung, die im vorhergehenden den Minimalgewichten beigemessen wurde, sind die folgenden Hilfstabellen zusammengestellt, welche die leichte Berechnung von Minimalgewichten aus den gebräuchlichsten quantitativen Analysen organischer Substanzen gestatten.

Weil es sich um die Anwendung allgemein bekannter Methoden der Analyse und Konstitutionsbestimmung handelt, die in einem anderen Teil dieses Handbuches ausführliche Besprechung finden werden, sind Literaturangaben auf wenige besondere Fälle beschränkt worden. Für die getroffene Auswahl wurde das vorzüg-

[1]) *Wöllmer*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **49**. 783 (1916).

liche Werk *Hans Meyer*: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl., Berlin 1916, mit zu Rate gezogen.

Für nicht berücksichtigte Fälle wird der Leser leicht imstande sein, eine entsprechende Formulierung selbst aufzustellen.

Tabelle 4.

Ermittlung von Minimalgewichten.

a) Unmittelbare Verwertung der Elementaranalyse.

	Minimalgewicht der Verbindung
1. Kohlenstoffverbindung mit x% C. . . .	$\frac{100.12\cdot005}{x}$
2. Wasserstoffverbindung mit x% H . . .	$\frac{100.1\cdot008}{x}$
3. Sauerstoffverbindung mit x% O	$\frac{100.16\cdot00}{x}$
4. Stickstoffverbindung mit x% N	$\frac{100.14\cdot01}{x}$
a) 1 *g* der Stickstoffverbindung gibt v cm^3 gasförmigen Stickstoff (N_2) bei 0° C und 760 *mm* Hg-Druck	$\frac{11206}{v}$
b) 1 *g* der Stickstoffverbindung ergibt nach *Kjeldahl* einen Verbrauch von v cm^3 $n/_{10}$-HCl	$\frac{10000}{v}$
5. Chlorverbindung mit x% Cl	$\frac{100.35\cdot46}{x}$
6. Bromverbindung mit x% Br	$\frac{100.79\cdot92}{x}$
7. Jodverbindung mit x% J	$\frac{100.126\cdot92}{x}$
8. Schwefelverbindung mit x% S	$\frac{100.32\cdot06}{x}$
9. Phosphorverbindung mit x% P	$\frac{100.31\cdot04}{x}$
10. Magnesiumverbindung mit x% Mg . . .	$\frac{100.24\cdot32}{x}$
11. Eisenverbindung mit x% Fe	$\frac{100.55\cdot84}{x}$

b) Kohlenwasserstoffe RH.

	Minimalgewicht des Kohlenwasserstoffes
1. Chlorsubstitutionsprodukt RCl mit x% Cl	$\frac{100.35\cdot46}{x} - 34\cdot45$
2. Bromsubstitutionsprodukt RBr mit x% Br	$\frac{100.79\cdot92}{x} - 78\cdot91$
3. Jodsubstitutionsprodukt RJ mit x% J .	$\frac{100.126\cdot92}{x} - 125\cdot91$
4. Nitroverbindung R . NO_2 mit x% N . .	$\frac{100.14\cdot01}{x} - 45\cdot00$
5. Sulfosäure R . SO_2 OH mit x% S . . .	$\frac{100.32\cdot06}{x} - 80\cdot06$

c) Alkohole R . OH.

	Minimalgewicht des Alkohols
1. 1 *g* des Acetylproduktes R . O . CO . CH_3 verbraucht zur Verseifung x *cm*³ n-Alkalilauge	$\frac{1000}{x} - 42\cdot03$
2. 1 *g* des Benzoylproduktes R.O.CO.C_6H_5 verbraucht zur Verseifung x *cm*³ n-Alkalilauge	$\frac{1000}{x} - 104\cdot07$
3. Brombenzoylprodukt R.O.CO.C_6H_4Br mit x% Br	$\frac{100.79\cdot92}{x} - 182\cdot98$
4. Nitrobenzoylprodukt RO . $COC_6H_4NO_2$ mit x% N	$\frac{100.14\cdot01}{x} - 149\cdot07$
5. Benzolsulfoprodukt RO . $COSO_2C_6H_5$ mit x% S	$\frac{100.32\cdot06}{x} - 168\cdot13$
6. Toluolsulfoprodukt RO.$COSO_2C_6H_4CH_3$	$\frac{100.32\cdot06}{x} - 182\cdot15$
7. Carbmethoxyprodukt[1]) RO.CO_2CH_3 gibt x% CO_2	$\frac{100.44\cdot005}{x} - 58\cdot02$
8. Carbäthoxyprodukt[1]) RO.$CO_2C_2H_5$ gibt x% CO_2	$\frac{100.44\cdot005}{x} - 72\cdot05$

[1]) *Daniel* und *Vierenstein*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**. 701 (1911).

Minimalgewicht des Alkohols

9. Urethan $RO . CONH_2$ mit x% N . . . $\frac{100 . 14{\cdot}01}{x} - 43{\cdot}02$

10. Diphenylurethan $RO . CON (C_6 H_5)_2$ mit x% N . . . . $\frac{100 . 14{\cdot}01}{x} - 195{\cdot}15$

11. Phenylcarbaminsäureester $RO . CONH C_6H_5$ mit x% N . . . . $\frac{100 . 14{\cdot}01}{x} - 119{\cdot}07$

12. Naphthylcarbaminsäureester $RO . CONHC_{10} H_7$ mit x% N . . . . $\frac{100 . 14{\cdot}01}{x} - 169{\cdot}12$

13. 100 *g* Methyläther[1]) $RO . CH_3$ geben x *g* AgJ $\frac{100 . 234{\cdot}80}{x} - 14{\cdot}02$

14. 100 *g* Äthyläther $RO . C_2 H_5$ geben x *g* AgJ $\frac{100 . 234{\cdot}80}{x} - 28{\cdot}04$

15. $RO . H + CH_3 . Mg J = CH_4 + RO . Mg J$; 1 *g* des Alkohols gibt v cm^3 CH_4 bei 0° C und 760 *mm* Hg-Druck[2]) . . . . . . $\frac{22412}{v}$

d) Carbonylverbindungen:
Aldehyde (RH): CO und Ketone ($R^1 R^2$).

Minimalgewicht der Carbonylverbindung

1. Oxim ($R^1 R^2$): C: NOH mit x% N . . . $\frac{100 . 14{\cdot}01}{x} - 15{\cdot}02$

2. Phenylhydrazon ($R^1 R^2$): C: $N_2 HC_6 H_5$ mit x% N . . . . $\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 90{\cdot}10$

3. Bromphenylhydrazon ($R^1 R^2$): C: $N_2HC_6H_4$ Br mit x% N . . . . $\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 169{\cdot}01$

   mit y% Br . . . . $\frac{100 . 79{\cdot}92}{y} - 169{\cdot}01$

4. Jodphenylhydrazon ($R^1 R^2$): C: $N_2 HC_6 H_4J$ mit x% N . . . . $\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 216{\cdot}01$

   mit y% J . . . . $\frac{100 . 126{\cdot}92}{y} - 216{\cdot}01$

---

[1]) *Zeisel*: Monatsh. f. Chem. **6**. 989 (1885); **7**. 406 (1886).

[2]) *Zerewitinoff*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**. 2023 (1907); **47**. 1659 (1914); *Windhaus*: daselbst. **41**. 618 (1918); *Oddo*: daselbst. **44**. 2048 (1911).

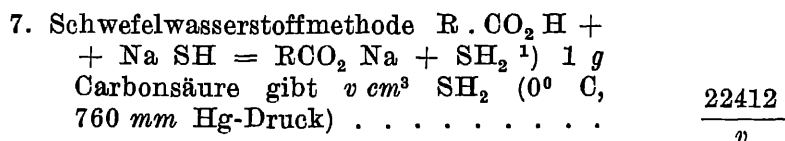
	Minimalgewicht der Carbonylverbindung
5. Nitrophenylhydrazon($R^1 R^2$): $C: N_2 HC_6 H_4 NO_2$ mit x% N	$\frac{100 . 42{\cdot}03}{x} - 135{\cdot}10$
6. Benzylphenylhydrazon ($R^1 R^2$): $C: N_2 (C_7 H_7) (C_6 H_5)$ mit x% N	$\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 180{\cdot}18$
7. Diphenylhydrazon ($R^1 R^2$): $C: N_2 (C_6 H_5)$ mit x% N	$\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 166{\cdot}16$
8. Naphthylphenylhydrazon($R^0 R^0$): $C: N_2 H C_{10} H_7$ mit x% N	$\frac{100 . 28{\cdot}02}{x} - 140{\cdot}13$
9. Semicarbazon ($R_1 R_2$): $C: N_2 HCONH_2$ mit x% N	$\frac{100 . 42{\cdot}03}{x} - 57{\cdot}06$
10. Thiosemicarbazon ($R_1 R_2$): $C: N_2 HCSNH_2$ mit x% N und y% S	$\frac{100 . 42{\cdot}03}{x} - 73{\cdot}12$; $\frac{100 . 32{\cdot}06}{y} - 73{\cdot}12$

e) Carbonsäuren R . CO . OH.

	Minimalgewicht der Carbonsäure
1. 1 *g* Carbonsäure verbraucht x *cm*³ n-Alkalilauge	$\frac{100}{x}$
2. Silbersalz $RCO_2 Ag$ mit x% Ag	$\frac{100 . 107{\cdot}88}{x} - 106{\cdot}87$
3. 100 *g* Zinksalz $(RCO_2)_2 Zn$ geben x *g* Zn O	$\frac{100 . 81{\cdot}18}{2\ x} - 31{\cdot}18$
4. 100 *g* Bariumsalz $(RCO_2) Ba$ geben x *g* $Ba CO_3$	$\frac{100 . 197{\cdot}38}{2\ x} - 67{\cdot}68$
5. Kohlendioxydabspaltung $R . CO_2 H = RH + CO_2$ [1]) 100 *g* der Carbonsäure spalten x *g* CO_2 ab	$\frac{100 . 44{\cdot}005}{x}$
6. Kohlenoxydabspaltung $R . CO . OH + CO$[2]), 1 *g* Carbonsäure gibt v *cm*³ CO (0° C, 760 *mm* Hg-Druck)	$\frac{22412}{v}$

---

[1]) *Willstätter* und *Fischer*: *Liebigs* Ann. **400**. 182 (1913).
[2]) *Bistrzycki* und *Stemiradzki*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**. 51 (1906).

7. Schwefelwasserstoffmethode $R.CO_2H + NaSH = RCO_2Na + SH_2$[1] 1 *g* Carbonsäure gibt *v cm*³ SH_2 (0° C, 760 *mm* Hg-Druck) . . . . $\frac{22412}{v}$

f) Substanzen mit Kohlenstoffdoppelbindung $(R^1 R^2): C = C: (R^3 R^4)$.

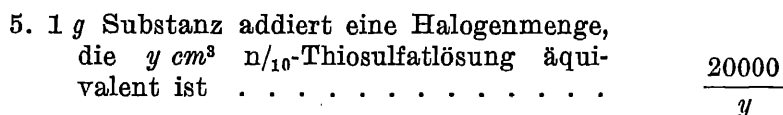
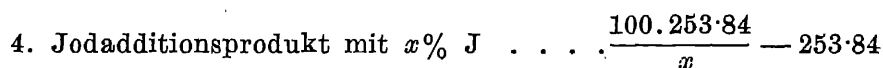
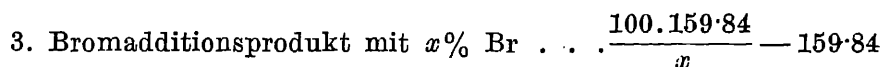
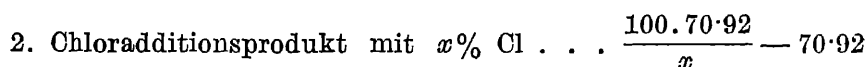
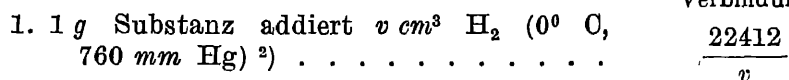
Minimalgewicht der ungesättigten Verbindung

1. 1 *g* Substanz addiert *v cm*³ H_2 (0° C, 760 *mm* Hg)[2] . . . . $\frac{22412}{v}$

2. Chloradditionsprodukt mit *x*% Cl . . . $\frac{100.70 \cdot 92}{x} - 70 \cdot 92$

3. Bromadditionsprodukt mit *x*% Br . . . $\frac{100.159 \cdot 84}{x} - 159 \cdot 84$

4. Jodadditionsprodukt mit *x*% J . . . . $\frac{100.253 \cdot 84}{x} - 253 \cdot 84$

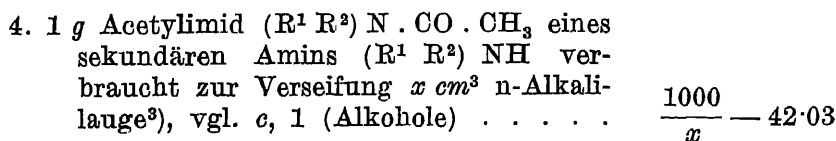
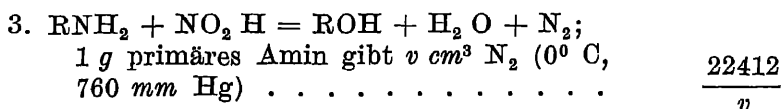
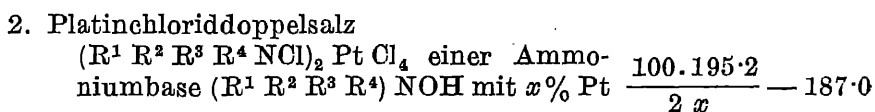
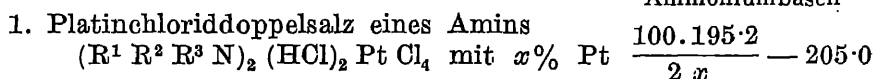
5. 1 *g* Substanz addiert eine Halogenmenge, die *y cm*³ n/10-Thiosulfatlösung äquivalent ist . . . . $\frac{20000}{y}$

g) Primäre, sekundäre, tertiäre Amine, quarternäre Ammoniumbasen.

Minimalgewicht des Amins bzw. der Ammoniumbasen

1. Platinchloriddoppelsalz eines Amins $(R^1 R^2 R^3 N)_2 (HCl)_2 Pt Cl_4$ mit *x*% Pt $\frac{100.195 \cdot 2}{2x} - 205 \cdot 0$

2. Platinchloriddoppelsalz $(R^1 R^2 R^3 R^4 NCl)_2 Pt Cl_4$ einer Ammoniumbase $(R^1 R^2 R^3 R^4) NOH$ mit *x*% Pt $\frac{100.195 \cdot 2}{2x} - 187 \cdot 0$

3. $RNH_2 + NO_2H = ROH + H_2O + N_2$; 1 *g* primäres Amin gibt *v cm*³ N_2 (0° C, 760 *mm* Hg) . . . . $\frac{22412}{v}$

4. 1 *g* Acetylimid $(R^1 R^2) N.CO.CH_3$ eines sekundären Amins $(R^1 R^2) NH$ verbraucht zur Verseifung *x cm*³ n-Alkalilauge[3]), vgl. *c*, 1 (Alkohole) . . . . . $\frac{1000}{x} - 42 \cdot 03$

[1]) *Fuchs*: Monatsh. f. Chem. **9**. 1132, 1143 (1888).
[2]) *Paal* und *Gerum*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**. 2273 (1908).
[3]) *Reverdin* und *De la Harpe*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **22**. 1005 (1889).

	Minimalgewicht des Amins bzw. der Ammoniumbasen
5. Reaktion eines primären Amins mit Önanthol: $R \cdot NH_2 + C_6H_{13}CHO = C_6H_{13}CH{:}N \cdot R + H_2O$ [1]; 1 *g* des primären Amins verbraucht *x cm*³ einer 5 n-Önanthollösung in Benzol	$\frac{200}{x}$
6. Reaktion eines sekundären Amins mit Önanthol: $2(R^1R^2)NH + C_6H_{13}CHO = C_6H_{13}CH(N \cdot R^1R^2)_2 + H_2O$ [1]; 1 *g* des sekundären Amins verbraucht *x cm*³ einer 5 n-Önanthollösung in Benzol . .	$\frac{100}{x}$

II. KAPITEL.

Die Bedeutung des Molargewichtes für die chemische Forschung.

Normales und anomales Molargewicht.

1. Das Molargewicht als übergeordnete physikalische Größe.

Die Begriffe des chemischen Elementes und des Atomgewichtes haben sich aus dem logischen Prozeß einer isolierenden Abstraktion herausgebildet. Wie wir betonten, führen diese Begriffe allein durch rückwärtige Synthese zu keiner oberen Grenze für den selbständigen Atomkomplex. Erst durch eine Verknüpfung mit dem übergeordneten physikalischen Begriff des Moleküls wird der erkenntnistheoretische Abschluß erreicht. *Wilhelm Wundt*[2]) nennt dieses logische Verfahren der wissenschaftlichen Methodik „Kolligation".

Der Kolligation der Begriffe Atomgewicht und Molargewicht verdankt die Chemie hauptsächlich ihren systematischen, widerspruchslosen Ausbau, besonders die definitive Entscheidung über die Atomgewichte vieler Elemente. Denn die Atomgewichte müssen sich den Molargewichten in der Weise unterordnen, daß letztere durch Summierung der Atomgewichte rekonstruiert werden können.

Der Wirrwarr, der im vergangenen Jahrhundert im Gebrauch verschiedener Atomgewichte gerade der wichtigsten Elemente herrschte, ist wesentlich darauf zurückzuführen, daß der schon 1811 von *Avogadro* im Gegensatz zum Atom konzipierte Begriff des Moleküls erst im Laufe vieler Jahrzehnte allgemeines Verständnis und Anerkennung fand. Nur allmählich sah man den wahren Wert der vielfach ausgeführten und methodisch bearbeiteten Dampfdichtebestimmungen als Molargewichtsbestimmungen ein.

---

[1]) *Schiff*: *Liebigs* Ann. **159**. 158 (1871).

[2]) *Wilhelm Wundt*: Logik. 3. Aufl. **2**. Logik der exakten Wissenschaften. Stuttgart 1907. S. 515.

Erst dadurch, daß Molargewicht und Atomgewicht in widerspruchslose Verknüpfung gebracht wurden, war ein Einblick in die Elementarstruktur der Verbindungen und eine sichere Bestimmung der Atomvalenz einzelner Elemente möglich. Vorher lief man immer Gefahr und beging tatsächlich häufig den Fehler, das Atomgewicht mit dem Äquivalentgewicht zu verwechseln oder ein falsches Multiplum des Äquivalentgewichtes als Atomgewicht einzusetzen.

Ein Beispiel aus neuerer Zeit möge die eben hervorgehobene Bedeutung der Molargewichtsbestimmung zahlenmäßig erläutern. Vor dem Jahre 1880 kannte man die quantitative Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen des Berylliums und wußte z. B., daß 100 *g* Berylliumchlorid 11·357 *g* Be und 88·625 *g* Cl enthalten. Auf ein Grammatom des einwertigen Chlors, d. h. auf 35·46 *g* entfallen somit

$$35{\cdot}46 \, . \, \frac{11{\cdot}375}{88{\cdot}625} = 4{\cdot}55 \, g \text{ Be.}$$

4·55 ist demnach das Äquivalentgewicht des Berylliums in bezug auf ein einwertiges Element, das sogenannte Wasserstoffäquivalent. Für die Formel des Berylliumchlorides waren damit folgende Möglichkeiten gegeben:

$$\begin{array}{ll} \text{Be} = 1 \times 4{\cdot}55 = 4{\cdot}55; & \text{Be Cl} = 4{\cdot}55 + 1 \times 35{\cdot}46 = 40{\cdot}0 \\ \text{Be} = 2 \times 4{\cdot}55 = 9{\cdot}10; & \text{Be Cl}_2 = 9{\cdot}10 + 2 \times 35{\cdot}46 = 80{\cdot}0 \\ \text{Be} = 3 \times 4{\cdot}55 = 13{\cdot}65; & \text{Be Cl}_3 = 13{\cdot}65 + 3 \times 35{\cdot}46 = 120{\cdot}0 \\ \text{Be} = 4 \times 4{\cdot}55 = 18{\cdot}20; & \text{Be Cl}_4 = 18{\cdot}20 + 4 \times 35{\cdot}46 = 160{\cdot}0 \text{ usw.} \end{array}$$

Wegen gewisser Analogien zwischen den Berylliumverbindungen und den Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums neigte man vorzugsweise der Formel $BeCl_3$ zu, nahm infolgedessen für das Beryllium Dreiwertigkeit und das Atomgewicht 13·65 an.

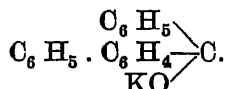
Erst 1880 wurde auf Grund der Dampfdichte bei hohen Temperaturen über 1000° C für das Molargewicht des Berylliumchlorides die Zahl 80·02 in sehr guter Übereinstimmung mit der Formel $BeCl_2$ festgestellt, wodurch die Entscheidung für das Atomgewicht Be = 9·1 und für die Zweiwertigkeit des Elementes gefallen ist[1]).

Eine Zeitlang schienen die grundlegenden Fragen der Atomvalenz für die meisten Elemente gelöst zu sein, nachdem etwaige Zweifel über das Atomgewicht durch Einordnung in das periodische System der Elemente zerstreut waren. Die organische Chemie hatte ihr grandioses systematisches Gebäude auf der Annahme der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, der Drei- und Fünfwertigkeit des Stickstoffes aufgebaut. Der Glaube an die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffes hatte das Gesetz der „paaren Atomzahlen“ zur Geltung gebracht, welches besagte, daß die ungradwertigen Elemente, also vor allem Wasserstoff und Stickstoff im Molekül der Kohlenstoffverbindungen stets in gerader Zahl vorhanden sein müßten, wodurch ein weiterer, sicherer Anhaltspunkt für die Aufstellung von Minimalgewichten gegeben zu sein schien.

Der vermeintliche Abschluß dieser Fragen erwies sich jedoch als Irrtum. *J. U. Nef* suchte von 1890 an das eingewurzelte Dogma

[1]) *Nilson* und *Petterson*: Journ. f. prakt. Chem. (2.) **33**. 1 (1880).

von der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffes durch die Behauptung der Selbständigkeit freier organischer Radikale zu erschüttern[1]). *Gomberg* und anderen Forschern[2]) gelang es tatsächlich, die Existenz des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C = C_{19}H_{15}$ nachzuweisen, in dem das Zentralkohlenstoffatom sich nur dreiwertig betätigt, wodurch das Gesetz der „paaren Atomzahlen“ seine Allgemeingültigkeit verlor. *Schlenk*[3]) erkannte in den Metallketylen, die bereits *Beckmann* und *Paul*[4]) unter den Händen gehabt hatten, gleichfalls dreiwertigen Kohlenstoff, z. B. im Phenyl-Diphenyl-Keton-Kalium

$$C_6H_5 \cdot C_6H_4\!\!\!\begin{array}{l}C_6H_5\searrow\\ \quad\;\;\rightarrow C.\\ KO\nearrow\end{array}$$

Die Meinung von der ausschließlichen Drei- und Fünfwertigkeit des Stickstoffes wurde durch die Arbeiten *Wielands*[5]) zu Fall gebracht, der die Existenz von Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff, wie im Di-Anisylstickstoff $(CH_3OC_6H_4)_2N = C_{13}H_{14}O_2N$ aufdeckte.

v. Baeyer und *Villiger*[6]) endlich brachten die Annahme von vierwertigem Sauerstoff in den Oxoniumverbindungen zur Anerkennung.

Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sind es die von *Werner*[7]) entwickelten Begriffe der „Koordinationszahl“ und der „Nebenvalenz“ gewesen, welche die früheren starren Anschauungen von der Atomvalenz durchbrochen haben.

Bei solchen neueren Befunden, welche sich der primitiven Valenzlehre am Ende des vergangenen Jahrhundertes nicht einfügen, spielt die Frage nach dem Molargewicht eine wichtige, häufig sogar die entscheidende Rolle.

Für die oben angeführten Fälle der organischen Chemie können wir die Bedeutung des Molargewichtes damit kennzeichnen, daß

---

[1]) Für die hier angeschnittenen Fragen sei hingewiesen auf *Henrich*: Theorien der organischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1918; *Kauffmann*: Die Valenzlehre. Stuttgart 1911.

[2]) *Gomberg*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**. 3150 (1900); *Schmidlin*: Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914.

[3]) *Schlenk* und *Weickel*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**. 1128 (1911).

[4]) *Beckmann* und *Paul*: *Liebigs* Ann. **266**. 1 (1891).

[5]) *Wieland*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **48**. 1087, 1098, 1112 (1915); *Wieland*: Die Hydrazine. Stuttgart 1913.

[6]) *v. Baeyer* und *Villiger*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**. 2679, 3615 (1901); **35**. 1201 (1902); **43**. 2337 (1910).

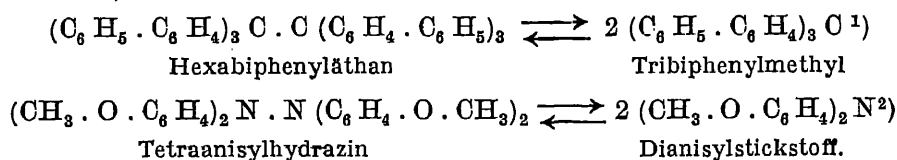
[7]) *Werner*: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1913.

die Verbindungen des dreiwertigen Kohlenstoffes und des zweiwertigen Stickstoffes auf Dissoziationen normaler Verbindungen beruhen, z. B.

$$(C_6H_5 . C_6H_4)_3 C . C (C_6H_4 . C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2 (C_6H_5 . C_6H_4)_3 C$$ [1]

Hexabiphenyläthan Tribiphenylmethyl

$$(CH_3 . O . C_6H_4)_2 N . N (C_6H_4 . O . CH_3)_2 \rightleftarrows 2 (CH_3 . O . C_6H_4)_2 N$$ [2]

Tetraanisylhydrazin Dianisylstickstoff.

Es wird also ein anomal kleines Molargewicht zu erwarten sein. Dagegen führen die Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffes zu anomal großem Molargewicht, z. B.

$$(CH_3)_2 O + HCl \rightleftarrows (CH_3)_2 : O : (HCl)$$ [3].

Allerdings handelt es sich hierbei meist, wie durch die Doppelpfeile an Stelle der Gleichheitszeichen angedeutet ist, nicht um vollständig ablaufende Reaktionen, sondern um Gleichgewichtszustände zwischen normalen und abnormen Valenzbedingungen, die wir zweckmäßig rechnerisch erst dann auswerten können, wenn wir quantitative Beziehungen zwischen normalem und anomalem Molargewicht aufgestellt haben.

Hier sollte zunächst gezeigt werden, wie das Molargewicht auch für die theoretische Ausbildung der neueren Chemie seine entscheidende Bedeutung beibehält, und für die weitere Entwicklung gerade deshalb behaupten wird, weil es ein den rein chemischen Tatsachen kolligativ übergeordneter physikalischer Begriff ist.

Auch in der Biochemie werden die modernen Theorien der organischen Chemie immer mehr herangezogen werden müssen. Im Gegensatz zu den meist verhältnismäßig brutalen Laboratoriumsprozessen, für deren Deutung die primitiveren, starren Valenzanschauungen eine Zeitlang ausreichten, dürften die subtilen chemischen Prozesse des lebenden Organismus oft auf Valenzwechsel beruhen. Nach *Willstätter* sind die charakteristischen Blütenfarben, die Anthocyane[4], o-chinoide Oxoniumverbindungen; im Chlorophyll[5] ist das Magnesium komplexartig mit zwei Haupt- und zwei Nebenvalenzen an Stickstoff gebunden. Den bei biochemischen Prozessen gesuchten Zwischenstufen dürfte oft Valenzlockerung und folglich Dissoziation oder Betätigung der Neben-

[1] *Schlenk* und *Weickel*: *Liebigs* Ann. **372**. 1 (1910).

[2] *Wieland*: l. c.

[3] *Baume*: Compt. rend. **148**. 1322 (1909).

[4] *Willstätter*: *Liebigs* Ann. **401**. 189 (1913); **408**. 1 (1915); **412**. 113 (1916).

[5] *Willstätter* und *Stoll*: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. S. 9; Untersuchungen über Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. S. 227.

valenzen, d. h. Assoziation und Komplexbildung zugrunde liegen; man denke hierbei an den biochemischen Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe durch Fermente der Makro- und Mikroorganismen. Wenn auch solche Zwischenstufen meist sehr unbeständig und daher schwer oder gar nicht isolierbar sind, so geben doch gerade die Methoden der Molargewichtsbestimmung Mittel an die Hand, nicht nur fertige Produkte zu untersuchen, sondern auch den Verlauf von Reaktionen zu verfolgen.

Der Valenzlockerung und der dadurch verursachten Bindungslösung an die Seite zu stellen ist die Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation von Säuren, Basen und Salzen in Lösungsmitteln, vor allem in Wasser. Auch die elektrolytische Dissoziation führt zu einem anomal kleinen Molargewicht und unterliegt molekularkinetisch denselben Gesetzen, wie die rein valenzchemische Dissoziation, ist also gleichfalls durch Molargewichtsbestimmung kontrollierbar.

2. Beziehungen zwischen normalem und anomalem Molargewicht.

Assoziation und Dissoziation.

Die quantitativen Beziehungen zwischen normalem und anomalem Molargewicht sind unabhängig von den besonderen Gesetzen und Methoden, nach denen im gegebenen Fall ein Molargewicht ermittelt wurde, und sollen daher schon hier formuliert werden, um ihre allgemeine Gültigkeit und Anwendbarkeit besonders hervorzuheben.

Wir erinnern zunächst an die durch Gl. 1) gegebene Beziehung zwischen dem Gewicht g eines Stoffes, seinem Molargewicht M und der Molzahl n:

$$g = M \cdot n, \quad M = \frac{g}{n}, \quad n = \frac{g}{M} \quad \ldots\ldots \quad 1).$$

Nimmt der Stoff ein anomales Molargewicht M' an, zu dem die anomale Molzahl n' gehört, so wird:

$$g = M' \cdot n', \quad M' = \frac{g}{n'}, \quad n' = \frac{g}{M'} \quad \ldots\ldots \quad 1\,a).$$

Von den als ursprünglich vorhanden angenommenen n Molen mit dem normalen Molargewicht M möge sich der Bruchteil $\alpha\, n$ so polymerisieren, daß je x Moleküle zu einem größeren Molekül zusammentreten, entsprechend dem Schema: $x\,A = B$. Dann sind

zugegen: $n(1-\alpha)$ unveränderte und $\frac{\alpha \,.\, n}{x}$ polymerisierte Mole, zusammen also

$$n' = n(1-\alpha) + \frac{\alpha \,.\, n}{x} = \frac{n(x - \alpha[x-1])}{x} \quad . \; . \; . \; 16)$$

Mole. Daraus folgt für den Polymerisationsgrad α:

$$\alpha = \frac{x}{x-1} \,.\, \frac{n-n'}{n} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 16\,a)$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. 1) und 1 *a*)

$$\alpha = \frac{x}{x-1} \,.\, \frac{M'-M}{M'} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 16\,b).$$

Das anomal groß gefundene Molargewicht M' ist nunmehr:

$$M' = M \,.\, \frac{x}{x - \alpha(x-1)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 16\,c).$$

In dem einfachen Fall der Polymerisation je zweier Moleküle zu einem Doppelmolekül: 2 **A** = **B** wird:

$$n' = \frac{n}{2} \,.\, (2-\alpha) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 17),$$

$$\alpha = 2 \,.\, \frac{n-n'}{n} = 2 \,.\, \frac{M'-M}{M'} \quad . \; . \; . \; . \; 17\,a,\; b),$$

$$M' = \frac{2\,M}{2-\alpha} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 17\,c).$$

Als Beispiel betrachten wir die teilweise Polymerisation des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3C = C_{19}H_{15} = 243{\cdot}2 = M$ zu Hexaphenyläthan $(C_6H_5)_3C \,.\, C(C_6H_5)_3 = C_{38}H_{30} = 486{\cdot}4 = 2\,M$. Vier Molargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol ergaben die anomalen Werte 382, 394, 374, 384, im Mittel also $M' = 383{\cdot}5$[1]). Der Polymerisationsgrad α ist nach Gl. 17 *b*): $\alpha = 2 \,.\, \frac{383{\cdot}5 - 243{\cdot}2}{3{\cdot}83{\cdot}5} = 0{\cdot}7317$, d. h. es sind 73·17% des Triphenylmethyls zu Hexaphenyläthan polymerisiert.

Von dem Polymerisationsgrad oder Assoziationsgrad α wohl zu unterscheiden ist der sogenannte „Assoziationsfaktor“ a, der durch die Gleichungen $a \,.\, n' = n$ und $M' = a \,.\, M$ definiert ist. Hieraus folgt nach Gl. 24 *a*, *b*) $\alpha = \frac{x(a-1)}{(x-1)\,a}$ und für den einfachen durch $x = 2$ gegebenen Fall $\alpha = \frac{2(a-1)}{a}$.

---

[1]) *Schlenk* und *Mair:* *Liebigs* Ann. **394**. 179 (1912).

Entsprechend läßt sich der Fall der Dissoziation formulieren: **A** = **y B**. Von n-Molen mit dem normalen Molargewicht M möge der Bruchteil $\delta\, n$ so dissoziiert sein, daß aus je einem Molekül des Ausgangsstoffes y neue Moleküle entstanden sind. Dann sind insgesamt zugegen:

$$n' = n\,(1 - \delta) + y\,\delta\,n = n\,(1 + \delta\,[y - 1]) \quad . \; . \; . \; . \; . \; 18)$$

Mole. Der Dissoziationsgrad δ ist:

$$\delta = \frac{1}{y - 1} \cdot \frac{n' - n}{n} = \frac{1}{y - 1} \cdot \frac{M - M'}{M'} \quad . \; 18\,a, b)$$

und das anomal klein gefundene Molargewicht M':

$$M' = \frac{M}{1 + \delta\,(y - 1)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 18\,c).$$

Für den einfachen Fall der Dissoziation je eines Moleküls in nur zwei Moleküle, **A** = **2 B**, ist:

$$n' = n\,(1 + \delta) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 19),$$

$$\delta = \frac{n' - n}{n} = \frac{M - M'}{M'} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; 19\,a, b),$$

$$M' = \frac{M}{1 + \delta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 19\,c).$$

Die Gl. 18 a, b, c) und 19 a, b, c) lassen sich auch unmittelbar aus den Gl. 16 a, b, c) und 17 a, b, c) ableiten, wenn wir die Polymerisation der einen Molekülart als Dissoziation der anderen Molekülart verstehen. Wir müssen zu diesem Zweck in Gl. 16 a, b, c) und 17 a, b, c) die Werte:

x	n	M	α

ersetzen durch

y	$n \cdot y$	$M/_y$	$1 - \delta$

Dem Leser mag es überlassen bleiben, sich selbst von der Richtigkeit zu überzeugen.

Zur zahlenmäßigen Demonstration dieses Zusammenhanges behandeln wir nochmals das vorige Beispiel, diesmal aber aufgefaßt als Dissoziation von Hexaphenyläthan (M = 468·4) in Triphenylmethyl (0·5 M = 243·2). Das gefundene anomale Molargewicht war M' = 283·5. Nach Gl. 19 b) ist also der Dissoziationsgrad δ:

$$\delta = \frac{486{\cdot}4 - 383{\cdot}5}{383{\cdot}5} = 0{\cdot}2683.$$

Addieren wir diesen Wert δ = 0·2683 zu dem oben gefundenen Wert α = 0·7317, so finden wir tatsächlich die Summe $\alpha + \delta$ = 1·0000, mit anderen Worten: Von 100% der untersuchten Substanz sind 73·17% als Hexaphenyläthan und 26·83% als Triphenylmethyl vorhanden.

Polymerisation und Dissoziation sind Sonderfälle chemischer Reaktionen. Als allgemeineren Fall nehmen wir nunmehr zunächst eine Reaktion an, bei der x Moleküle eines Stoffes übergehen in y Moleküle eines anderen Stoffes: $x\,\mathbf{A} = y\,\mathbf{B}$. Von n Molen mit dem normalen Molargewicht M möge der Bruchteil $: \varepsilon n$ im Sinne der Reaktion umgewandelt sein. Die anomale Molzahl n' ist alsdann:

$$n' = n(1 - \varepsilon) + \frac{y \varepsilon n}{x} = \frac{n(x - \varepsilon[x - y])}{x} \quad . \; . \; . \; 20).$$

Daraus folgt für den „Reaktionsgrad" ε:

$$\varepsilon = \frac{x}{x - y} \cdot \frac{n - n'}{n} = \frac{x}{x - y} \cdot \frac{M' - M}{M'} \quad \text{für } x > y$$

oder

$$\varepsilon = \frac{x}{y - x} \cdot \frac{n' - n}{n} = \frac{x}{y - x} \cdot \frac{M - M'}{M'} \quad \text{für } y > x \quad 20\,a, b)$$

Das anomale, von M abweichende Molargewicht M' ist:

$$M' = M \cdot \frac{x}{x - \varepsilon(y - x)} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 20\,c).$$

Als Beispiel nehmen wir die Rückbildung von Sauerstoff aus Ozon: $2O_3 = 3O_2$ und setzen x = 2, y = 3, M = O_3, = 48·000. Flüssiges Ozon ergab durch Verdampfen ein Gas, welches, nach der *Bunsen*schen Ausströmungsmethode gemessen, das anomale Molargewicht M' = 43·834 aufwies[1]). Der Reaktionsgrad ε ist nach der Gl. 20 *b*)

$$= 2 \cdot \frac{48.000 - 43{\cdot}834}{43{\cdot}834} = 0{\cdot}1901.$$

Mithin sind von 100 Molen ursprünglichen Ozons 19·01 Mole in Sauerstoff zurückverwandelt, und der Ozongehalt ist noch 100 — 19·01 = 80·99, während sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung einer jodometrischen Ozonbestimmung des Gases 84·4% Ozon berechnen.

Mittleres Molargewicht.

Einem anomalen Molargewicht können wir die Bedeutung des „mittleren" Molargewichtes des jeweils vorhandenen Stoffgemisches beilegen. Wenn für die einzelnen Bestandteile eines homogenen Gemisches die Gewichtsmengen $g_1, g_2, g_3 \ldots$, die Molargewichte $M_1, M_2, M_3 \ldots$ und damit nach der Gleichung $n = \frac{g}{M}$ auch die Molzahlen $n_1, n_2, n_3 \ldots$ bekannt sind, so ist das „mittlere Molargewicht"

$$M = \frac{g_1 + g_2 + g_3 + \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 21)$$

[1]) *Ladenburg*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**. 2508, 2830 (1898); **32**. 221 (1899).

oder
$$M = \frac{g_1 + g_2 + g_3 \ldots}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} + \frac{g_3}{M_3} + \ldots}$$

Wenn die gewichtsprozentische Zusammensetzung des Gemisches durch die Prozentzahlen $x_1, x_2, x_3 \ldots$ der einzelnen Bestandteile gegeben ist, so daß $x_1 + x_2 + x_3 + \ldots = 100$ wird, ist das mittlere Molargewicht
$$M = \frac{100}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \frac{x_3}{M_3} + \ldots} \quad \ldots \quad 21\,a).$$
Handelt es sich um ein binäres Gemisch, also um nur zwei Bestandteile, so ist nach Gl. 21):
$$M = \frac{M_1 M_2 (g_1 + g_2)}{g_1 M_2 + g_2 M_1} \quad \ldots \ldots \quad 21\,b)$$
und weil dann die Gewichtsprozentzahl $x_2 = 100 - x_1$ wird, nach Gl. 21 a)
$$M = \frac{100\, M_1 M_2}{100\, M_1 + x_1 (M_2 - M_1)} \quad \ldots \quad 21\,c).$$
Hieraus folgt für die Gewichtsprozente x_1 und x_2 des binären Gemisches:
$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 100 \,.\, \frac{M_1 (M_2 - M)}{M (M_2 - M_1)} \\ x_2 &= 100 \,.\, \frac{M_2 (M - M_1)}{M (M_2 - M_1)} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 21\,d).$$
Andrerseits erhalten wir aus Gl. 21) wegen der Beziehung $g = n \,.\, M$:
$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \ldots}{n_1 + n_2 + n_3} \quad \ldots \ldots \quad 22).$$
Gl. 22) hat die Gestalt der „Mischungsformel“, und wir sehen, daß sich das mittlere Molargewicht eines homogenen Gemisches aus den einzelnen Molargewichten und Molzahlen der Bestandteile nach der Mischungsregel berechnen läßt. Für die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile dagegen ist nicht die einfache Mischungsregel, sondern die kompliziertere Gl. 21 a) anzuwenden.

Wenn die molarprozentische Zusammensetzung des Gemisches durch die Prozentzahlen $y_1, y_2, y_3 \ldots$ gegeben ist, so daß $y_1 + y_2 + y_3 + \ldots = 100$ wird, ist das mittlere Molargewicht:
$$M = \frac{y_1 M_1 + y_2 M_2 + y_3 M_3 + \ldots}{100} \quad \ldots \quad 22\,a).$$

Für ein b i n ä r e s Gemisch mit nur zwei Bestandteilen wird nach Gl. 22)

$$M = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 22\,b)$$

und nach Gl. 22 *a*), weil $y_2 = 100 - y_1$ ist,

$$M = \frac{100\, M_2 - y_1 (M_2 - M_1)}{100} \quad \ldots \ldots \quad 22\,c).$$

Hieraus folgt für die Molarprozente y_1 und y_2 des binären Gemisches:

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= 100 \,.\, \frac{M_2 - M}{M_2 - M_1} \\ y_2 &= 100 \,.\, \frac{M - M_1}{M_2 - M_1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 22\,d).$$

Durch Kombination der Gl. 21 *d*) und 22 *d*) folgt:

$$y_1 = x_1 \,.\, \frac{M}{M_1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 23\,a),$$

$$y_2 = x_2 \,.\, \frac{M}{M_2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 23\,b).$$

Wir können also die molarprozentische Zusammensetzung eines binären Gemisches ($y_1 + y_2 = 100$) aus seiner gewichtsprozentischen Zusammensetzung ($x_1 + x_2 = 100$) berechnen auf Grund einer Bestimmung des mittleren Molargewichtes M, falls das Molargewicht M_1 o d e r M_2, wenigstens eines der beiden Bestandteile, bekannt ist. Das andere, vorläufig unbekannte Molargewicht M_2 oder M_1 ergibt sich dann ohne weiteres aus einer der beiden Gl. 23).

In dem Gemisch von Ozon und Sauerstoff des vorigen Beispiels nehmen wir n u r das Molargewicht des Sauerstoffes ($M_2 = 32.000$) als bekannt an. Wie erwähnt, wurde aus dem mittleren Molargewicht $M = 43.834$ des Gasgemisches und einer jodometrischen Bestimmung ein Gehalt von $x_1 = 84{\cdot}4$ Gewichtsprozent Ozon berechnet[1]). Infolgedessen ist $x_2 = 100 - x_1 = 15{\cdot}6$ und nach der Gl. 23 *b*) ist der Molarprozentgehalt y_2 des Sauerstoffes:

$$y_2 = \frac{15{\cdot}6 \,.\, 43{\cdot}834}{32{\cdot}000} = 21{\cdot}37.$$

Der Molarprozentgehalt y_1 des Ozons ist daher $100 - 21{\cdot}37 = 78{\cdot}63$, und es folgt für das Molargewicht M_1 des Ozons aus Gl. 23 *a*)

$$M_1 = M \,.\, \frac{x_1}{y_1} = \frac{43{,}834 \,.\, 84{,}4}{78{\cdot}63} = 47{\cdot}05,$$

statt des theoretischen Wertes 48.000.

[1]) *Ladenburg*: l. c.

Tabelle 5.

Mittleres Molargewicht M für homogene Gemische.

$M_1, M_2, M_3 \ldots$ Molargewichte
$g_1, g_2, g_3 \ldots$ Grammgewichte
$x_1, x_2, x_3 \ldots$ Gewichtsprozente
$n_1, n_2, n_3 \ldots$ Molzahlen
$y_1, y_2, y_3 \ldots$ Molarprozente

} der einzelnen Bestandteile.

$$M = \frac{g_1 + g_2 + g_3 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} =$$

$$= \frac{g_1 + g_2 + g_3}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} + \frac{g_3}{M_3} + \cdots} = \frac{100}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \frac{x_3}{M_3} + \cdots}$$

$$= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{y_1 M_1 + y_2 M_2 + y_3 M_3 + \cdots}{100}.$$

Für nur zwei Bestandteile ist $x_1 + x_2 = 100$, $y_1 + y_2 = 100$ und das mittlere Molargewicht:

$$M = \frac{(g_1 + g_2) M_1 M_2}{g_1 M_2 + g_2 M_1} = \frac{100 M_1 M_2}{100 M_1 + x_1 (M_2 - M_1)} =$$

$$= \frac{100 M_1 M_2}{100 M_2 + x_2 (M_1 - M_2)} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} =$$

$$= \frac{100 M_2 - y_1 (M_2 - M_1)}{100} = \frac{100 M_1 - y_2 (M_1 - M_2)}{100} =$$

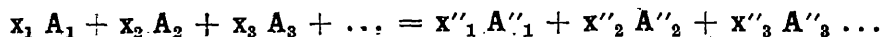
$$= \frac{y_1 M_1}{x_1} = \frac{y_2 M_2}{x_2}.$$

Änderung der Molzahl bei chemischen Reaktionen.

Der Begriff des „mittleren Molargewichtes“ führt uns nun zur Verfolgung des Verlaufes beliebiger Reaktionen im Gaszustande oder in homogener Lösung mit Hilfe von Molargewichtsbestimmungen, soweit eine solche Reaktion mit einer Änderung der Gesamtmolzahl der beteiligten Stoffe verbunden ist.

Das vorhin betrachtete Stoffgemisch, das durch die Größen $g_1, g_2, g_3 \ldots, M_1, M_2, M_3 \ldots, n_1, n_2, n_3 \ldots$ und das mittlere Molar-

gewicht M charakterisiert war, möge folgender Umwandlung unterliegen:

$$x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_3 A_3 + \ldots = x''_1 A''_1 + x''_2 A''_2 + x''_3 A''_3 \ldots$$

wobei vorausgesetzt ist, daß die einzelnen ursprünglichen Bestandteile $A_1, A_2, A_3 \ldots$ in dem durch die Reaktionsgleichung gebotenen stöchiometrischen Verhältnis vorlagen, daß mithin

$$\frac{g_1}{x_1} = \frac{g_2}{x_2} = \frac{g_3}{x_3} = \ldots$$

ist.

Das entstehende Reaktionsgemisch auf der rechten Seite der Gleichung möge nach vollständig abgelaufener Reaktion durch die Größen $g''_1, g''_2, g''_3 \ldots, M''_1, M''_2, M''_3 \ldots, n''_1, n''_2, n''_3 \ldots$ und das mittlere Molargewicht M'' charakterisiert sein. Dann sind auch die Brüche $\frac{g''_1}{x''_1}, \frac{g''_2}{x''_2}, \frac{g''_3}{x''_3} \ldots$ einander und den Brüchen $\frac{g_1}{x_1}, \frac{g_2}{x_2}, \frac{g_3}{x_3} \ldots$ gleich.

Bei einem Reaktionsgrad ε, d. h. wenn die Reaktion zu $100\,\varepsilon\,\%$ abgelaufen ist, sind von dem ursprünglichen Reaktionsgemisch noch vorhanden:

$$(1 - \varepsilon) \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) = (1 - \varepsilon)\, n \text{ Mole}$$

und neugebildet sind:

$$\varepsilon \cdot (n''_1 + n''_2 + n''_3 + \ldots) = \varepsilon \cdot n'' \text{ Mole;}$$

zusammen sind also vorhanden:

$$n' = (1 - \varepsilon)\, n + \varepsilon\, n'' = n - \varepsilon\,(n - n'') \quad \ldots \ldots \; 24)$$

Mole. Daraus berechnet sich der Reaktionsgrad ε zu:

$$\varepsilon = \frac{n - n'}{n - n''} = \frac{M''}{M'} \cdot \frac{M' - M}{M'' - M} \quad \ldots \; 24\,a,\, b).$$

Das anomale, von M abweichende mittlere Molargewicht M' ist:

$$M' = \frac{M \cdot M''}{M'' - \varepsilon\,(M'' - M)} \quad \ldots \ldots \; 24\,c).$$

In den Gl. 24 *a*, *b*, *c*) sind alle früheren Gleichungen dieses Abschnittes als Sonderfälle enthalten. Wir leiten daraus die einfacheren, aber bisher noch nicht berücksichtigten Fälle ab, daß z w e i v e r s c h i e d e n e Moleküle sich zu einem Molekül vereinigen, und daß umgekehrt ein Molekül in z w e i v e r s c h i e d e n e Moleküle zerfällt.

1. F a l l: $A + B = C$. Die Stoffe A und B seien von vornherein im molaren Verhältnis 1:1 gemischt, so daß $n_1 = n_2 = \frac{1}{2} n$ und $g_1 : g_2 = M_1 : M_2$ ist. Nach Gl. 21 *b*) und 22 *b*) wird das mittlere Molargewicht M des Gemisches bei Beginn der Reaktion einfach:

$$M = \frac{1}{2} (M_1 + M_2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 25).$$

Die für die rechte Seite der Reaktionsgleichung nach vollständigem Ablauf der Reaktion in Betracht kommende Molzahl ist $n'' = \frac{1}{2} n$; das entsprechende Molargewicht M'' ist dasjenige des Stoffes C, also nach Voraussetzung $M'' = M_1 + M_2 = 2\,M$. Folglich vereinfachen sich Gl. 24 *a*, *b*) zu:

$$\varepsilon = 2 \, . \, \frac{n - n'}{n} = 2 \, . \, \frac{M' - M}{M'} \quad . \; . \; . \quad 25\,a,\, b).$$

Und Gl. 24 *c*) zu:

$$M' = \frac{2\,M}{2 - \varepsilon} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 25\,c).$$

Gl. 24 *a*, *b*, *c*) stimmen mit Gl. 17 *a*, *b*, *c*) für den Polymerisationsgrad α genau überein. Wir können also die einfache Additionsreaktion $A + B = C$ genau wie eine Polymerisation zweier gleicher Moleküle behandeln, wenn wir für das im molaren Verhältnis 1:1 gegebene Ausgangsgemisch sein mittleres Molargewicht als normales Molargewicht einsetzen.

Benzylhydroxylamin $C_6H_5 . CH_2 . NH . OH = C_7H_9ON = 123{\cdot}12 = M_1$ bildet mit Aceton $CH_3 . CO . CH_3 = C_3H_6O = 58{\cdot}06 = M_2$ in Benzollösung N-Benzylacetonoximhydrat $(CH_3)_2C(OH)N(OH)CH_2 . C_6H_5 = C_{10}H_{15}O_2N = 181{\cdot}18 = M''$ im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_9ON + C_3H_6O = C_{10}H_{15}O_2N \text{ [1]}.$$

Wenn die Ausgangsstoffe (Benzylhydroxylamin und Aceton) im molaren Verhältnis 1:1 gemischt sind, so ist das mittlere Molargewicht bei Beginn der Reaktion $M = 0{\cdot}5\,(M_1 + M_2) = 90{\cdot}59$.

In gefrierendem Benzol zeigte sich nach 69 Stunden, 15 Min. ein mittleres Molargewicht des gelösten Reaktionsgemisches von $M' = 115{\cdot}41$. Somit ist nach Gl. 25 *b*) der Reaktionsgrad

$$\varepsilon = 2 \, . \, \frac{115{\cdot}41 - 90{\cdot}59}{115{\cdot}41} = 0{\cdot}4301,$$

so daß die Reaktion bis zu 43·01% abgelaufen ist.

2. F a l l: $A = B + C$. Molzahl n und Molargewicht M sind ohne weiteres diejenigen des Ausgangsstoffes A. Die Molzahl des entstehenden Gemisches ist $n'' = 2\,n$, sein mittleres Molargewicht $M'' = \frac{1}{2} M$.

[1]) *Scheiber*: *Liebigs* Ann. **362.** 54 (1908); *Scheiber* und *Brandt*: *Liebigs* Ann. **362.** 64 (1908).

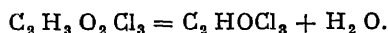
Ersetzen wir die Größen n, M, ε im ersten Fall durch die Größen $2n$, $\frac{1}{2}M$, $1-\varepsilon$, so erhalten wir für den zweiten Fall:

$$\varepsilon = \frac{n' - n}{n} = \frac{M - M'}{M'} \quad \ldots \ldots \quad 26\,a,\,b),$$

$$M' = \frac{M}{1+\varepsilon} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 26\,c)$$

wieder in vollständiger Übereinstimmung mit Gl. 19 *a*, *b*, *c*) für den Dissoziationsgrad δ. Es ist also für die Rechnung gleichgültig, ob die Dissoziation eines Moleküls in zwei gleiche oder in zwei verschiedene Moleküle stattfindet.

Chloralhydrat[1]), $CCl_3CH(OH)_2 = C_2H_3O_2Cl_3 = 165{\cdot}41 = M$, zerfällt in Eisessiglösung in Chloral, $CCl_3CHO = C_2HOCl_3 = 147{\cdot}40 = M''_1$ und Wasser, $H_2O = 18{\cdot}01 = M''_2$, im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_3O_2Cl_3 = C_2HOCl_3 + H_2O.$$

In 100 *g* gefrierendem Eisessig gaben 1·179 *g* Chloralhydrat ein Molargewicht von $M' = 119{\cdot}43$. Also ist der Reaktionsgrad nach Gl. 26 *b*):

$$\varepsilon = \frac{165{\cdot}41 - 119{\cdot}43}{119{\cdot}43} = 0{\cdot}3768,$$

so daß 37·68% des gelösten Chloralhydrates in Chloral und Wasser gespalten sind.

Wenn ein Molekül in mehr als zwei verschiedene Moleküle zerfällt, so ist in den Gl. 24 *a*, *b*, *c*) $n'' = n$ und $M'' = M/_\nu$ zu setzen, wodurch wieder vollständige Übereinstimmung mit den Gl. 18 *a*, *b*, *c*) erzielt wird.

Elektrolytische Dissoziation.

Wie schon erwähnt, macht sich die elektrolytische Dissoziation molekularkinetisch in gleicher Weise geltend. Die Elektrolyte — Säuren, Basen, Salze — zeigen in einigen Lösungsmitteln, besonders in Wasser eine abnorm hohe Molzahl und entsprechend ein abnorm niedriges Molargewicht.

Nennen wir auch hier die normale Molzahl n, das normale Molargewicht M, die entsprechenden anomalen Werte n' und M', so können wir setzen:

$$n' = i\,.\,n \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 27\,a)$$

und

$$i\,.\,M' = M \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 27\,b),$$

[1]) *Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 734 (1885).

worin i den sogenannten „*van 't Hoff*schen Faktor" darstellt, der ein Analogon zu dem oben erwähnten Assoziationsfaktor a bildet. In naher Beziehung zu dem Faktor i steht der von *de Vries* eingeführte „isotonische Koeffizient", welcher, auf eine willkürliche Einheit bezogen, 1·881 i ist.

Die Deutung dieser Anomalie als elektrolytische Dissoziation ordnet sie den allgemeinen Gl. 24 a, b, c), im besonderen den Dissoziationsgleichungen 18 a, b, c) unter. Führen wir daher die Beziehungen 27 a, b) in 18 a, b, c) ein, so erhalten wir für den Dissoziationsgrad:

$$\delta = \frac{i-1}{y-1} \qquad \text{28).}$$

Für den einfachen Fall der Dissoziation in nur ein Anion und ein Kation wird:

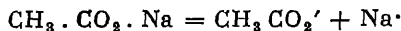
$$\delta = i - 1 \qquad \text{29).}$$

Die Formulierung (27, 28, 29) bietet natürlich gegenüber der Formulierung (18, 19) nichts Neues. Sie wurde aber aus historischen Gründen hier benutzt, weil die *Arrhenius*sche Deutung des zunächst rätselhaften Faktors i durch elektrolytische Dissoziation eine besonders aufklärende Rolle in der Ionentheorie gespielt hat, indem es gelang, diese Erscheinungen mit der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuren, Basen und Salzen in der Weise in Einklang zu bringen, so daß

$$\delta = \frac{i-1}{y-1} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \qquad \text{30)}$$

ist, worin μ_v die molare Leitfähigkeit bei der zum Dissoziationsgrad δ gehörigen Verdünnung und μ_∞ die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Die molare Leitfähigkeit wird auf das normale, nicht dissoziierte Mol bezogen, und die Verdünnung v wird in Litern pro Mol angegeben.

1 normales Mol = 82·03 g Natriumacetat in Wasser zu 1 l gelöst, ergibt aus dem Gefrierpunkt der Lösung ein anomales Molargewicht von $M' = 47{\cdot}42$, so daß $i = \frac{82{\cdot}03}{47{\cdot}42} = 1{\cdot}73$ und $\delta = i - 1 = 0{\cdot}73$ ist. Also ist das Natriumacetat im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 . CO_2 . Na = CH_3 CO_2' + Na^{\cdot}$$

zu 73% dissoziiert[1]).

Allgemeiner Fall.

Die Ableitung der allgemeinen Gl. 24 a, b, c) unterlag noch der einen Einschränkung, daß alle Reaktionsteilnehmer in dem durch

[1]) *Arrhenius*: Zeitschr. f. physik. Chem. **1.** 635 (1887).

die chemische Reaktionsgleichung vorgeschriebenen stöchiometrischen Mengenverhältnis angenommen waren.

Wir lassen nunmehr auch diese letzte Beschränkung fallen und nehmen für alle außer je einem Reaktionsteilnehmer (A_0 und A''_0) auf jeder Seite der Reaktionsgleichung einen Überschuß über das stöchiometrische Mengenverhältnis an.

Die Reaktionsgleichung schreiben wir daher in folgender Form:

$$x_0 A_0 + x_1 A_1 + x_2 A_2 + \ldots = x''_0 A''_0 + x''_1 A''_1 + x''_2 A''_2 + \ldots$$

Über die im stöchiometrischen Verhältnis stehenden Molzahlen n_0, n_1, n_2 der Ausgangsstoffe hinaus seien die überschüssigen Molzahlen u_1, u_2, u_3 sowie die Molzahlen u''_1, u''_2, $u''_3 \ldots$ der Endstoffe gegeben, während die durch die vollständige Reaktion erst auftretenden Molzahlen der letzteren $n''_0, n''_1, n''_2 \ldots$ sind. Wenn wir die Summe aller Überschüsse $u_1 + u_2 + u_3 + \ldots + u''_1 + u''_2 + u''_3 \ldots$ mit U bezeichnen, so haben wir vor Beginn der Reaktion die Molzahl

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \ldots + U$$

und nach vollständigem Ablauf der Reaktion die Molzahl

$$n'' = n''_0 + n''_1 + n''_2 + \ldots + U.$$

Beim Reaktionsgrad ε sind verschwunden:

$$\varepsilon (n_0 + n_1 + n_2 + \ldots) = \varepsilon (n - U) \text{ Mole}$$

und neugebildet

$$\varepsilon (n''_0 + n''_1 + n''_2 + \ldots) = \varepsilon (n'' - U) \text{ Mole.}$$

Also sind bei dem Reaktionsgrad ε im ganzen vorhanden:

$$n' = n - \varepsilon (n - U) + \varepsilon (n'' - U)$$

oder, indem U sich heraushebt, in Übereinstimmung mit Gl. 24)

$$n' = (1 - \varepsilon) n + \varepsilon n'' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 24\,a)$$

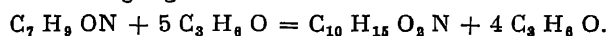
und

$$\varepsilon = \frac{n - n'}{n - n''} = \frac{M''}{M'} \cdot \frac{M' - M}{M'' - M} \quad \ldots\; 24\,b, c).$$

Die Gl. 24 *a*, *b*, *c*) gelten also ganz allgemein für beliebig zusammengesetzte homogene Gemische, in denen eine Reaktion stattfinden kann, wenn wir die Molzahl n bzw. das mittlere Molargewicht M vor Beginn der Reaktion als normale Größen einsetzen und die entsprechenden Größen n'' und M'' für die vollständig abgelaufene Reaktion berechnen. Ein anomal gefundenes Molargewicht M' läßt dann nach Gl. 24 *a*, *b*, *c*) den Reaktionsgrad ε ermitteln.

Der in einem obigen Beispiel behandelte Zusammentritt von Benzylhydroxylamin ($M_1 = 123{\cdot}12$) und Aceton ($M_2 = 58{\cdot}06$) zu N-Benzylacetatonoximhydrat ($M''_0 = 181{\cdot}18$) wurde außerdem in der Weise bewerkstelligt, daß das ursprüngliche Reaktionsgemisch im Molarverhältnis 1 Benzylhydroxylamin zu 5 Aceton in Benzollösung angesetzt wurde[1].

In Berücksichtigung dessen schreiben wir die Reaktionsgleichung:

$$C_7\,H_9\,ON + 5\,C_3\,H_6\,O = C_{10}\,H_{15}\,O_2\,N + 4\,C_3\,H_6\,O.$$

Das mittlere Molargewicht vor Beginn der Reaktion ist nach Gl. 22)

$$M = \frac{123{\cdot}12 + 5 \times 58{\cdot}06}{6} = 68{\cdot}90.$$

Das mittlere Molargewicht nach Ablauf der Reaktion wäre:

$$M'' = \frac{181{\cdot}18 + 4 \times 58{\cdot}06}{5} = 82{\cdot}68.$$

In gefrierendem Benzol wurde nach 70 Stunden 35 Min. ein anomales Molargewicht $M' = 78{\cdot}38$ gefunden; folglich ist der Reaktionsgrad ε nach Gl. 24 *b*)

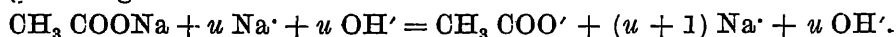
$$\varepsilon = \frac{82{\cdot}68\,(78{\cdot}38 - 68{\cdot}90)}{78{\cdot}38\,(82{\cdot}68 - 68{\cdot}90)} = 0{\cdot}7299,$$

so daß 72·99% des Benzylhydroxylamins reagiert haben.

Schließlich enthalten die Gl. 24 *a*, *b*, *c*) auch den Fall, daß dem homogenen Reaktionsgemisch noch reaktionsfremde, d. h. an der Reaktion nicht beteiligte Stoffe beigemengt sind, deren Molzahlen man in den obigen Gleichungen einfach den überschüssigen Molen zuzurechnen hat, und zwar auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung. Es ist also für reaktionsfremde Stoffe sowohl ein u_n als auch ein u''_n einzusetzen, wobei $u_n = u''_n$ ist. Der oben gegebenen Ableitung ist leicht zu entnehmen, daß durch Zuführung dieser Größen keine Änderung in der Form der Schlußgleichungen bedingt ist.

Anwendung auf die elektrolytische Dissoziation.

Der besprochene Fall ist im besonderen bei der elektrolytischen Dissoziation dann gegeben, wenn eines der beteiligten Ionen im Überschuß vorliegt. Denn dann verlangt die elektrische Neutralität der Lösung die Gegenwart eines weiteren, reaktionsfremden Ions, in äquivalenter Menge. Fügen wir z. B. zu 1 Mol Natriumacetat *u* Mole Na OH, so ist, weil Na OH praktisch vollständig in die Ionen Na und OH′ zerfallen ist, die Dissoziationsgleichung:

$$CH_3\,COONa + u\,Na^{\cdot} + u\,OH' = CH_3\,COO' + (u+1)\,Na^{\cdot} + u\,OH'.$$

Das mittlere Molargewicht des Gemisches wäre ohne Dissoziation des Natriumacetates:

$$M = \frac{182{\cdot}03 + u\,.\,40{\cdot}01}{1 + 2\,u} = \frac{g}{1 + 2\,u}.$$

[1]) *Scheiber* und *Brandt*: *Liebigs* Ann. **362**. 67 (1908).

Bei vollständiger Dissoziation des Natriumacetates wäre das mittlere Molargewicht des Gemisches

$$M'' = \frac{1 \cdot 59 \cdot 03 + (u + 1) \, . \, 23 \cdot 00 + u \, . \, 17 \cdot 01}{2 \, (u + 1)} = \frac{g}{2 \, (u + 1)}.$$

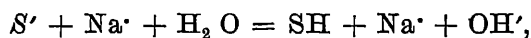
In den beiden Gleichungen für M und M'' bedeutet g die Gewichtsmenge des gesamten Reaktionsgemisches.

Ein für das Gemisch gefundenes Molargewicht M' bzw. die zugehörige Molzahl n' würden dann einem bestimmten Dissoziationsgrad δ entsprechen, gemäß Gl. 24 *a*, *b*). Weil jedoch im Falle der Dissoziation $n < n' < n''$ und $M > M' > M''$ ist, so kehren wir die Differenzen um und schreiben:

$$\delta = \frac{n' - n}{n'' - n} = \frac{M''}{M'} \cdot \frac{M - M'}{M - M''} \quad . \; . \; . \; . \; 24 \, a).$$

Durch Molargewichtsbestimmungen sind die Einflüsse eines Ionenüberschusses nur dann praktisch meßbar, wenn der Dissoziationsgrad des Elektrolyten selbst, d. h. ohne Ionenüberschuß nicht zu nahe den Grenzwerten 0·000 und 1·000 liegt. Denn nur bei einem mittleren Dissoziationsgrad ist durch den Überschuß eines Ions eine Verschiebung zu erwarten, die einer genügend großen Änderung des Molargewichtes entspricht, wie in dem folgenden Abschnitt deutlicher zutage treten wird.

Entsprechendes gilt für die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren und Basen. Die Hydrolyse des Natriumsalzes einer einbasischen Säure z. B. ist durch die Gleichung gegeben:

$$S' + Na^{\cdot} + H_2O = SH + Na^{\cdot} + OH',$$

worin S das Säureanion darstellt. Da wir es hier mit Wasser als Lösungsmittel zu tun haben, kommt das H_2O Molekül der hydrolytischen Reaktionsgleichung für das Molargewicht des Reaktionsgemisches nicht in Betracht.

Wenn wir mit M_0 das Molargewicht des nicht dissoziierten Salzes SNa bezeichnen, so liefern g Gramm desselben bei vollständiger Dissoziation, aber ohne Hydrolyse das Molargewicht $M = \frac{M_0}{2}$ und die Molzahl $n = \frac{2g}{M_0}$ bei vollständiger Hydrolyse dagegen: das Molargewicht $M'' = \frac{M_0}{3}$ und die Molzahl $n'' = \frac{3g}{M_0}$.

Aus einem gefundenen Molargewicht M' bzw. der Molzahl $n' = \frac{g}{M'}$ folgt nun der Grad der Hydrolyse zu

$$\delta = \frac{M''}{M'} \cdot \frac{M - M'}{M - M''} = \frac{M_0 - 2\,M'}{M'} \quad . \; . \; . \; . \; 31).$$

Gl. 31) enthält die Bedingung dafür, daß die hydrolytische Spaltung des Salzes einer einbasischen, schwachen Säure sich molekularkinetisch hinreichend geltend macht. Das Molargewicht M' muß kleiner gefunden werden, als die Hälfte des Molargewichtes M^0 des nicht dissoziierten Salzes (SNa).

Die zuletzt geschilderten Fälle sind meist mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen verfolgt worden, die den üblichen Methoden zur Bestimmung des Molargewichtes an Genauigkeit überlegen sind. Wo es sich jedoch um deutliche und genügend große Änderung der Molzahl infolge von verschieden starker elektrolytischer Dissoziation oder Hydrolyse handelt, können Molargewichtsbestimmungen in Wasser zu einem leichten Überblick über den vorliegenden Zustand führen.

Umgekehrt ist es wichtig, die elektrolytische Dissoziation und die Hydrolyse als Ursachen anomaler Molargewichte zu kennen und gegebenenfalls eine entsprechende Deutung durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen zu bestätigen.

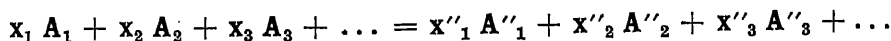
3. Molargewicht und Massenwirkung.

Reaktionsgleichgewicht.

Die Erklärung eines anomalen Molargewichtes durch Annahme einer Polymerisation oder Dissoziation, allgemein durch Annahme eines Reaktionsvorganges, der eine Änderung der Molzahl zur Folge hat, findet ihre wesentliche Stütze in dem Massenwirkungsgesetz.

Das Massenwirkungsgesetz von *Guldberg* und *Waage* (1867) setzt die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional den „aktiven Massen" der beteiligten Stoffe. Als „aktive Masse" eines Stoffes wird aber die Anzahl seiner in 1 *l* befindlichen Mole definiert. Dabei erscheinen die einzelnen Molarkonzentrationen so oft als Faktor, d. h. sie sind zu derjenigen Potenz zu erheben, die der Anzahl der in die Reaktion eintretenden gleichen Molekülarten, also den Zahlenkoeffizienten der chemischen Gleichungen entspricht.

Wenn daher eine Reaktion von dem Schema:

$$x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_3 A_3 + \ldots = x''_1 A''_1 + x''_2 A''_2 + x''_3 A''_3 + \ldots$$

vorliegt und die augenblicklichen Molarkonzentrationen, d. h. Molzahlen im Liter sind für die einzelnen Stoffe $c_1, c_2, c_3 \ldots c''_1, c''_2, c''_3 \ldots$, so ist die jeweilige Geschwindigkeit der Reaktion im Sinne von links nach rechts:

$$v = k \cdot c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3}.$$

Dem wirkt aber entgegen eine Reaktion im Sinne von rechts nach links mit der Geschwindigkeit:

$$v'' = k'' \cdot c''_1{}^{x''_1} \cdot c''_2{}^{x''_2} \cdot c''_3{}^{x''_3}.$$

Die totale Geschwindigkeit der Reaktion im Sinne von links nach rechts ist folglich:

$$V = v - v'' = k \cdot c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3} \ldots - k'' \cdot c''_1{}^{x''_1} \cdot c''_2{}^{x''_2} \cdot c''_3{}^{x''_3} \ldots$$

Wenn die Reaktion nicht vollständig abläuft, vielmehr zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Ausgangsstoffen und Endstoffen führt, so ist für das Gleichgewicht die Totalgeschwindigkeit $V = v - v'' = 0$, also:

$$\frac{k}{k''} = \frac{c''_1{}^{x''_1} \cdot c''_2{}^{x''_2} \cdot c''_3{}^{x''_3} \ldots}{c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3} \ldots} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 32),$$

wobei K als „Gleichgewichtskonstante" bezeichnet wird[1]).

Die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten (32) liegt darin, daß sie die Konzentration der verschiedenen Reaktionsteilnehmer beim Gleichgewicht regelt, also einen bestimmten Reaktionsgrad vorschreibt. Eine eingehende Begründung würde hier zuweit führen, und es sollen nur die hauptsächlichsten Folgerungen aus Gl. 32) kurz angeführt werden.

Einmal lehrt die Gl. 32), daß bei Überschuß eines der Ausgangsstoffe die Reaktion weiter getrieben, also ein höherer Reaktionsgrad erreicht wird, während die Anwesenheit eines der Endprodukte im Überschuß einen geringeren Reaktionsgrad bedingt.

Ferner gibt Gl. 32) den Einfluß der Verdünnung des Reaktionsgemisches zu erkennen. Eine Reaktion, die mit einer Vermehrung der Molzahl verbunden ist, wird durch die Verdünnung gefördert. Eine Reaktion, die zu einer Verminderung der Molzahl führt, wird durch Verdünnung gehemmt.

Um nun einfache Beziehungen zwischen der Gleichgewichtskonstanten einerseits und dem beim Gleichgewicht erreichten Reaktionsgrad ε andrerseits sowie der zugehörigen Molzahl n' und dem mittleren Molargewicht M' zu gewinnen, nehmen wir für den Beginn der Reaktion nur die Ausgangsstoffe in dem durch die chemische Gleichung geforderten stöchiometrischen Verhältnis als gegeben an. Wir schließen also etwaige Überschüsse der Reaktionsteilnehmer aus. Die ursprünglich gegebenen Molzahlen $n_1, n_2, n_3 \ldots$ beziehen wir, ebenso wie die Molzahl n' beim Gleichgewichtszustand

[1]) Die Ableitung ist der üblichen Form angepaßt, die jedoch nicht ganz einwandfrei ist. Vgl. die Anmerkung am Schlusse des Abschnittes: Reaktionsgeschwindigkeit und Molargewicht, S. 635.

auf das Volumen von 1 l. Dann sind die für den Gleichgewichtszustand beim Reaktionsgrad ε maßgeblichen Molarkonzentrationen:

$$c_1 = (1-\varepsilon)\,n,\ c_2 = (1-\varepsilon)\,n,\ c_3 = (1-\varepsilon)\,n \ldots$$
$$c''_1 = \varepsilon\, n''_1,\ c''_2 = \varepsilon\, n''_2,\ c''_3 = \varepsilon\, n''_3 \ldots$$

Durch Einsetzung dieser Werte in Gl. 32) wird:

$$K = \frac{\varepsilon^{x''}}{(1-\varepsilon)^{x}} \cdot \frac{n''_1{}^{x''_1} \cdot n''_2{}^{x''_2} \cdot n''_3{}^{x''_3} \ldots}{n_1^{x_1} \cdot n_2^{x_2} \cdot n_3^{x_3}} \quad \ldots \quad 33),$$

wobei $x = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots$ und $x'' = x''_1 + x''_2 + x''_3 + \ldots$ ist.

Gl. 33) wenden wir nur auf die einfacheren der im vorigen Abschnitt behandelten Fälle an, und suchen die Gleichgewichtskonstante K im einzelnen Fall auf dreierlei Weise zum Ausdruck zu bringen, nämlich:

1. durch den Reaktionsgrad ε bzw. den Polymerisationsgrad α oder den Assoziationsgrad δ,
2. durch die dem Gleichgewicht entsprechende Molzahl n',
3. durch das dem Gleichgewicht entsprechende Molargewicht M'.

Da die umständliche Ableitung dem Leser nichts Neues bieten würde, beschränken wir uns darauf, die Schlußgleichungen sofort in einer tabellarischen Zusammenstellung wiederzugeben. Die Bedeutung der Größen ist genau dieselbe wie im vorigen Abschnitt, nur ist zu beachten, daß sich alle Molzahlen n, n', n'', ebenso wie die in den Formeln auftretenden Gewichtsmengen g des Reaktionsgemisches auf das Volumen von 1 l beziehen.

Wie man aus Tabelle 7 erkennt, ist es für die absolute Größe der durch Gl. 33) definierten Gewichtskonstanten nicht gleichgültig, ob eine Addition aus verschiedenen (34) oder gleichen (35) Molekülarten stattfindet, und ob eine Dissoziation zu verschiedenen (36) oder gleichen (37) Molekülarten führt. Die in Tabelle 7 nicht berücksichtigten Fälle führen zu weniger handlichen Formeln und werden notwendigenfalls an Hand der Gl. 33) oder der allgemeinen Gl. 32) ausgewertet.

Die Konstanten (34, 35) heißen im besonderen auch „Assoziationskonstanten" (nicht zu verwechseln mit dem Assoziationsfaktor a), die Konstanten (36, 37) „Dissoziationskonstanten".

Wie aus der obigen Ableitung verständlich ist, sind die Dissoziationskonstanten (36, 37) gleich den reziproken Werten der entsprechenden Assoziationskonstanten (34, 35). Man überzeugt sich hiervon leicht, wenn man in (34, 35) α, n, M durch $1-\delta$, $2\,n$, $^1/_2\,M$ ersetzt. Gl. 33)

$$K = \frac{\varepsilon^{x''}}{(1-\varepsilon)^{x}} \cdot \frac{n''_1{}^{x''_1} \cdot n''_2{}^{x''_2} \cdot n''_3{}^{x''_3} \ldots}{n_1^{x_1} \cdot n_2^{x_2} \cdot n_3^{x_3} \ldots}$$

Tabelle 7.

Gleichgewichtskonstante K, bezogen auf 1 l.

Reaktion	Konstante K aus Reaktionsgrad	Konstante K aus Molzahl n'	Konstante K aus Molargewicht M'
$A + B = C$	$\frac{2\,\alpha}{n\,.\,(1-\alpha)^2}$	$\frac{4\,.\,(n-n')}{(2\,n'-n)^2}$	$\frac{4\,M\,M'\,(M'-M)}{g\,.\,(2\,M-M'}$ (34)
$2\,A = B$	$\frac{\alpha}{2\,n\,(1-\alpha)^2}$	$\frac{n-n'}{(2\,n'-n)^2}$	$\frac{M\,M'\,(M'-M)}{g\,(2\,M-M')}$ (35)
$A = B + C$	$\frac{n\,.\,\delta^2}{1-\delta}$	$\frac{(n'-n)^2}{2\,n-n'}$	$\frac{g\,(M-M')^2}{M\,M'\,(2\,M'-M)}$ (36)
$A = 2\,B$	$\frac{4\,n\,.\,\delta^2}{1-\delta}$	$\frac{4\,(n'-n)^2}{2\,n-n'}$	$\frac{4\,g\,(M-M')^2}{M\,M'\,(2\,M'-M)}$ (37)
$x_1\,A_1 + x_2\,A_2 + x_3\,A_3 + \ldots =$ $x''_1 A''_1 + x''_2 A''_2 + x''_3 A''_3 + \ldots =$	$\frac{\varepsilon^{x''}}{(1-\varepsilon)^x} \cdot \frac{n_1''^{x_1''} \,.\, n_2''^{x_2''} \,.\, n_3''^{x_3''} \ldots}{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}$		

Die Formeln der dritten und vierten Kolonne sind aus denen der zweiten Kolonne durch Einsetzen der entsprechenden Werte für α und δ aus Tabelle 6 erhalten worden.

Tabelle 8.

Rückberechnung des Reaktionsgrades (α, δ), der Molzahl n' und des Molargewichts M' aus der Gleichgewichtskonstanten K (bezogen auf 1 l).

Reaktion	Reaktionsgrad	Daraus:	
		Molzahl n'	Molargewicht M'
$A + B = C$	$\alpha = \frac{1}{K n}\left[(K n + 1) - \sqrt{2 K n + 1}\right]$ . . 34 *a*)	$n' = \frac{n(2-\alpha)}{2}$	$M' = \frac{2M}{2-\alpha}$
$2A = B$	$\alpha = \frac{1}{4 K n}\left[(4 K n + 1) - \sqrt{8 K n + 1}\right]$. 35 *a*)		
$A = B + C$	$\delta = \frac{1}{2n}\cdot\left(\sqrt{K(4n + K)} - K\right)$ . . . 36 *a*)	$n' = n(1+\delta)$	$M' = \frac{M}{1+\delta}$
$A = 2B$	$\delta = \frac{1}{8n}\cdot\left(\sqrt{K(16n + K)} - K\right)$ . . . 37 *a*)		

Die Formeln der dritten und vierten Kolonne sind durch Umkehrung der entsprechenden Gleichungen in Tabelle 6 gewonnen worden. Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß die Gl. 34 *a*), 35 *a*) in 36 *a*), 37 *a*) übergehen, wenn wir K, α, n, M, durch $\frac{1}{K'}$, $(1-\delta)$, $2n$, $^1/_2 M$ ersetzen.

gibt die Gleichgewichtskonstante K als Funktion des Reaktionsgrades ε wieder. Für ε ist die Gleichung vom $x$ten Grade. Es würde also im allgemeinen zu rechnerischen Komplikationen führen, wenn man den Reaktionsgrad ε und damit die Molzahl n' bzw. das Molargewicht M' auf Grund einer für eine Reaktion feststehenden Gleichgewichtskonstanten berechnen wollte, um die gefundenen Werte unmittelbar mit den berechneten vergleichen zu können.

Die einfachen Fälle (34, 35, 36, 37) der Tabelle 7 führen jedoch nur zu quadratischen Gleichungen für α und δ. Sie gestatten daher eine verhältnismäßig leichte Kontrolle der in bestimmten Fällen gefundenen Molargewichte M' durch die theoretischen, nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Werte.

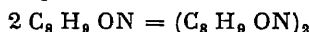
Wir geben die hierfür notwendigen Formeln, die zu denen der Tabellen 6 und 7 invers sind, wieder in Tabellenform (Tabelle 8).

a) 1 Mol Stickstofftetroxyd, $N_2O_4 = 92{\cdot}02 = M$, zerfällt mit wachsender Verdünnung und zunehmender Temperatur in steigendem Maße in 2 Mol Stickstoffdioxyd, $NO_2 = 46{\cdot}01 = M''$, im Sinne der Gleichung $N_2O_4 = 2\,NO_2$. Es liegt also der Dissoziationsfall 35) vor.

Aus Dampfdichtebestimmungen, die bei 49·7° C vorgenommen wurden[1], folgen die in nachstehender Tabelle 9 als „gefunden" bezeichneten Molargewichte M', die Molzahlen n', die Dissoziationsgrade δ sowie die Dissoziationskonstante K. Letztere zeigt einige Schwankungen um den Mittelwert 0·02925, während der Dissoziationsgrad δ mit der Verdünnung stark anwächst (von 0·184 bis 0·910) und das Molargewicht M' entsprechend sinkt (von 62·13 bis 48·19).

Mit Hilfe des Mittelwertes der Dissoziationskonstanten $K = 0{\cdot}02925$ sind nun rückwärts nach Tabelle 8 die Dissoziationsgrade δ, die Molzahlen n' und die Molargewichte M' berechnet worden. Der Vergleich zeigt eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

b) Acetophenonoxim $C_8H_9ON = 135 = M$ zeigt in Benzollösung mit der Konzentration ansteigende Molargewichte[2]). Es soll untersucht werden, ob sich diese Erscheinung durch eine Polymerisationsreaktion

$$2\,C_8H_9ON = (C_8H_9ON)_2$$

im Sinne der Gl. 35), Tabelle 7, deuten läßt.

In der folgenden Tabelle 10 sind die in 1 l gelösten Gramme Acetophenonoxim und die normale Molzahl n angegeben; ferner sind das aus dem Gefrierpunkt der Lösung gefundene Molargewicht M', die daraus folgende Molzahl n' und der entsprechende Assoziationsgrad α mit „gefunden" bezeichnet. Für die einzelnen Versuche erhaltene Assoziationskonstante K zeigt zwar stärkere Schwankungen, die sich aber um einen Mittelwert von $K = 16{\cdot}75$ gruppieren.

Mit „berechnet" sind diejenigen Größen α, n', M' bezeichnet, welche durch Rückberechnung aus dem Mittelwert $K = 16{\cdot}75$ nach Tabelle 8 folgen. Die Übereinstimmung ist befriedigend, so daß für den betrachteten Konzentrationsbereich tatsächlich eine Polymerisation als Deutung des anomal großen Molargewichtes angenommen werden kann.

---

[1]) *E.* und *L. Natanson*: *Wiedemanns* Ann. **24.** 454 (1885); **27.** 606 (1886), zitiert und umgerechnet nach *Nernst*: Theoretische Chemie. 7. Aufl. (1913); S. 485.

[2]) *E. Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** 737 (1888).

Tabelle 9.

Dissoziation des Stickstofftetroxydes bei 49·7° C. $N_2O_4 = 92·02 = M$.

Gramm N_2O_4 in 1 Liter	n normale Molzahl	K Dissoziations-konstante	Dissoziationsgrad δ		Molzahl n'		Molargewicht M'	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
1·5360	0·01669	0·0298	0·481	0·478	0·02472	0·02467	62·13	62·26
0·7385	0·00803	0·0320	0·618	0·602	0·01298	0·01286	56·89	57·44
0·4981	0·00541	0·0306	0·676	0·670	0·00907	0·00904	54·89	55·10
0·2413	0·00262	0·0282	0·776	0·781	0·00466	0·00467	51·82	51·67
0·0641	0·00070	0·0255	0·910	0·916	0·00133	0·00133	48·19	48·03
	Mittel $K = 0·02925$							

Tabelle 10.

Polymerisation des Acetophenonoxims in Benzollösung. $C_8H_9ON = 135 = M$.

Gramm Substanz in 1 Liter	n normale Molzahl	K Assoziations-konstante	Assoziationsgrad α		Molzahl n'		Molargewicht M'	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
5·43	0·0402	13·26	0·393	0·433	0·0323	0·0315	168	172
12·37	0·0916	16·93	0·571	0·569	0·0655	0·0656	189	189
37·33	0·2765	19·44	0·738	0·721	0·1744	0·1768	214	211
61·84	0·4581	18·34	0·784	0·775	0·2786	0·2806	222	220
81·33	0·6024	17·57	0·805	0·801	0·3599	0·3611	226	225
102·6	0·7600	14·94	0·811	0·823	0·4520	0·4473	227	229
	Mittelwert: 16·75							

Der Dissoziationsfall $A = B + C$ kann insbesondere wieder auf die elektrolytische Dissoziation binärer Elektrolyte Anwendung finden.

Lignin aus Winterroggenstroh[1]), $C_{40} H_{44} O_{15} = 764{\cdot}6$, bildet ein Natriumsalz, $C_{40} H_{42} O_{15} Na_2 = 808{\cdot}5 = M$, welches in mäßig verdünnter wässeriger Lösung nur die erste Stufe einer elektrolytischen Dissoziation

$$C_{40} H_{42} O_{15} Na_2 = C_{40} H_{42} O_{15} Na' + Na$$

aufweist.

Bei einer Konzentration von 3·687 g oder $n = 0{\cdot}0456$ Mol. Na-Lignin in 1 l Wasser wurde ein Molargewicht $M' = 442{\cdot}4$ aus dem Gefrierpunkt der wässerigen Lösung ermittelt.

Infolgedessen ist:

$$n' = \frac{36{\cdot}87}{442{\cdot}4} = 0{\cdot}0834;\ i = \frac{808{\cdot}5}{442{\cdot}4} = 1{\cdot}828;\ \delta = 0{\cdot}828;\ K = \frac{n\,\delta^2}{1-\delta} = 0.182.$$

Bei einer Konzentration von 81·78 g oder $n = 0{\cdot}1011$ Mol. Na-Lignin in 1 l Wasser folgte ein Molargewicht $M' = 468{\cdot}0$.

Infolgedessen ist:

$$n' = \frac{81{\cdot}78}{468{\cdot}0} = 0{\cdot}175;\ i = \frac{808{\cdot}5}{468{\cdot}0} = 1{\cdot}728;\ \delta = 0{\cdot}728;\ K = \frac{n\,\delta^2}{1-\delta} = 0{\cdot}197.$$

Mit Hilfe des Mittelwertes $K = 0{\cdot}1895$ der Dissoziationskonstanten wurden die Werte von δ, n' und M' zurückberechnet und, wie folgende Tabelle 11 zeigt, in guter Übereinstimmung wiedergefunden.

Zusammenhang zwischen dem Molargewicht und der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Der Zusammenhang zwischen dem Molargewicht und der elektrolytischen Leitfähigkeit gelöster Stoffe ist eines der Hauptprobleme, deren Klärung die Entwicklung der neueren physikalischen Chemie in Gang gebracht hat.

Dieser Zusammenhang ist auch für die heutige Forschung wichtig genug, um bei Einzelproblemen beachtet und experimentell verfolgt zu werden.

Zwar liegt die experimentelle Methodik der Leitfähigkeitsmessungen nicht im Rahmen dieser Arbeit. Die theoretischen Beziehungen zum Molargewicht können aber nicht ganz übergangen werden und sollen im folgenden eine gedrängte Darstellung erfahren.

Nach Gl. 30) ist der Dissoziationsgrad δ gegeben durch die Gleichung:

$$\delta = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 30).$$

[1]) Diss. *F. Lehmann*. Berlin 1920.

Tabelle 11.

Elektrolytische Dissoziation des Na-Lignins in Wasser $M = 808 \cdot 5 = C_{40} H_{42} O_{15} Na_2 = C_{40} H_{42} O_{15} Na' + Na^{\cdot}$ *durch Molargewichtsbestimmung in gefrierendem Wasser ermittelt.*

Gramm Na·-Lignin in 1 Liter	n normale Molzahl	K Dissoziations-konstante	Dissoziationsgrad δ		Molzahl n'		Molargewicht M'	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
36·87	0·0456	0·182	0·828	0·833	0·083	0·084	442	441
81·78	0·1011	0·197	0·728	0·722	0·175	0·174	468	470
	Mittel K : 0·1895							

Tabelle 12.

Elektrolytische Dissoziation der Essigsäure, $C_2 H_4 O_2 = 60 \cdot 04$, *in wässeriger Lösung bei* $14 \cdot 1^0$ *durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt:* $CH_3 . COOH = CH_3 . COO' + H^{\cdot}$.

v	μ	Dissoziations-konstante $K \times 15^5$	Dissoziationsgrad $\delta \times 10^2$		Molargewicht M'	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0·994	1·35	1·63	0·402	0·415	59·80	59·79
2·02	2·06	1·87	0·613	0·591	59·67	59·69
15·9	5·62	1·67	1·67	1·65	59·05	59·07
18·1	5·89	1·77	1·78	1·76	58·99	59·00
1500	49·5	1·70	14·7	14·9	52·35	52·25
3010	68·9	1·76	20·5	20·5	49·83	49·83
7480	101·1	1·73	30·1	30·1	46·15	46·15
15000	137	1·78	40·8	39·7	42·64	42·98
∞	336	—	—	100·0	—	30·02
	Mittel $K = 1 \cdot 74$					

Daraus folgt für den Zerfall in zwei Ionen, d. h. für binäre Elektrolyte ($A' K^{\cdot}$) nach Tabelle 5:

$$n' = \frac{n\,(\mu_\infty + \mu_v)}{\mu_\infty} = n \,.\, i \quad \ldots \ldots \ldots \; 38)$$

und

$$M' = \frac{M\,\mu_\infty}{\mu_\infty + \mu_v} = \frac{M}{i} \quad \ldots \ldots \ldots \; 39)$$

sowie nach Tabelle 7 für die Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{n\,\mu_v^2}{\mu_\infty\,(\mu_\infty - \mu_v)} = \frac{n\,(i-1)^2}{2-i} \quad \ldots \ldots \; 40).$$

In den Gl. 38), 39), 40) wird meist statt der normalen Molzahl n für 1 l der reziproke Wert v, d. h. die Anzahl von Litern gesetzt, in welcher 1 Mol der als undissoziiert angenommenen Substanz enthalten ist, so daß die Gleichungen folgende Gestalt annehmen:

$$n' = \frac{\mu_\infty + \mu_v}{v \,.\, \mu_\infty} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \; 38\,a),$$

$$M' = \frac{g \,.\, v \,.\, \mu_\infty}{\mu_\infty + \mu_v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \; 39\,a),$$

$$K = \frac{\mu_v^2}{v \,.\, \mu_\infty\,(\mu_\infty - \mu_v)} \quad \ldots \ldots \; 40\,a)$$

Gl. 40 a) ist unter dem Namen des „*Ostwald*schen Verdünnungsgesetzes“ bekannt.

Durch Umkehrung der Gl. 36), 37), 40), 40 a) bzw. durch Anwendung früherer Gleichungen folgt für das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \delta$:

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{1}{2\,n}\left[\sqrt{K\,(4\,n + K)} - K\right] = {}^1/_2 \left[\sqrt{K\,v\,(4 + K\,v)} - K\,v\right] =$$

$$= \delta = i - 1 = \frac{n' - n}{n} = \frac{M - M'}{M'} \quad \ldots \ldots \; 41).$$

Für die elektrolytische Dissoziation der Essigsäure ($M = 60{\cdot}04 = CH_3COOH = CH_3COO' + H^{\cdot}$) möge eine Versuchsserie (Tabelle 12) wiedergegeben werden[1]).

Die im Original angegebenen und auf reziproke *Siemens*-Einheiten bezogenen molaren Leitfähigkeiten sind durch Multiplikation mit 1·063 auf reziproke internationale Ohm umgerechnet. Die Resultate werden hiervon nicht beeinflußt, weil der Faktor 1·063 aus den Gleichungen sich wieder heraushebt. Neben den unmittelbar aus den Leitfähigkeitsmessungen hervorgehenden Werten von $\delta = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und $M' = \frac{M}{1 + \delta}$, die als „gefunden“ be-

[1]) Neuberechnet nach *van 't Hoff* und *Reicher*: Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 779 (1888).

zeichnet sind, stehen die nach Tab. 8 mit Hilfe des Mittelwertes der Dissoziationskonstante $K = 1 \cdot 70 \,.\, 10^{-5}$ zurückberechneten Werte. Die Übereinstimmung ist vorzüglich, da gegenüber den Methoden der Molargewichtsbestimmung in Lösungen die Leitfähigkeitsmessungen durch weit größere Präzision ausgezeichnet sind. Gleichwohl ließen sich größere Sprünge im Molargewicht, etwa die Werte 59·8, 52·4, 42·6, auch mit hinlänglicher Genauigkeit durch Gefrierpunktsmessungen an wässerigen Elektrolytlösungen feststellen.

Inwieweit die gegebenen Gleichungen für den Zerfall binärer Elektrolyte auch für die erste Dissoziationsstufe mehrwertiger Säuren und Basen anwendbar sind, inwieweit sie andrerseits für stark dissoziierte Elektrolyte versagen, muß in den speziellen Handbüchern der Physik und physikalischen Chemie nachgelesen werden. Daselbst finden sich auch die Methoden beschrieben, nach denen der Grenzwert μ_∞ ausgewertet werden kann.

Ohne Kenntnis des Grenzwertes μ_∞ kann der Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und Molargewicht in folgender Weise experimentell nachgeprüft werden.

Es seien für eine Substanz in wässeriger Lösung bei den Verdünnungen v_1 und v_2 die anomal kleinen Molargewichte M'_1 und M'_2 durch Gefrierpunktsmessungen gefunden worden. Dann sind die zugehörigen Dissoziationsgrade bei Annahme eines binären Zerfalles:

$$\delta_1 = \frac{M - M'_1}{M'_1} \text{ und } \delta_2 = \frac{M - M'_2}{M'_2} \quad . \; . \; . \; . \; 19\,b).$$

Wenn der Zerfall auf elektrolytischer Dissoziation beruht, so ist gleichzeitig

$$\delta_1 = \frac{\mu_1}{\mu_\infty} \text{ und } \delta_2 = \frac{\mu_2}{\mu_\infty} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 30),$$

also

$$\delta_1 : \delta_2 = \mu_1 : \mu_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 42).$$

An Hand der Gl. 42) läßt sich leicht der Nachweis erbringen, daß eine durch die gewöhnlichen Molargewichtsbestimmungen aufgedeckte Dissoziation elektrolytischer Natur ist. Es brauchen nur zwei den entsprechenden Verdünnungen entsprechende Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt zu werden.

Die in dem vorletzten Beispiel angeführten Gefrierpunktsbestimmungen von wässerigen Na-Ligninlösungen ergaben für zwei Konzentrationen die Dissoziationsgrade $\delta = 0 \cdot 828$ und $0 \cdot 728$, also das Verhältnis $\delta_1 : \delta_2 = \mathbf{1 \cdot 14}$.

Leitfähigkeitsbestimmungen gleich konzentrierter Lösungen bei 0°, lieferten für die molare Leitfähigkeit die Werte $\mu_1 = 46 \cdot 511$ und $\mu_2 = 36 \cdot 316$, also das Verhältnis $\mu_1 : \mu_2 = 1 \cdot 28$, die beiden unabhängig voneinander gefundenen Verhältniszahlen stimmen genügend überein, um sie im wesentlichen auf ein und denselben Vorgang, nämlich eine elektrolytische Dissoziation beziehen zu dürfen.

Tabelle 13.

Molargewicht und elektrolytische Leitfähigkeit binärer Elektrolyte.

$$\text{Anomale Molzahl } n' = \frac{n\,(\mu_\infty + \mu_v)}{\mu_\infty} = \frac{\mu_\infty + \mu_v}{v \cdot \mu_\infty}$$

$$\text{Anomales Molargewicht } M' = \frac{M \cdot \mu_\infty}{\mu_\infty + \mu_v} = \frac{g \cdot v \cdot \mu_\infty}{\mu_\infty + \mu_v}$$

$$\text{Dissoziationskonstante } K = \frac{n \cdot \mu_v^2}{\mu_\infty\,(\mu_\infty - \mu_v)} = \frac{\mu_v^2}{v \cdot \mu_\infty\,(\mu_\infty - \mu_v)}$$

$$\text{Dissoziationsgrad } \delta = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{1}{2\,n}\left(\sqrt{K\,(4\,n + K)} - K\right) =$$

$$= {}^1/_2\left(\sqrt{K\,v\,(4 + K\,v)} - K\,v\right)$$

$$\textit{van 't Hoff}\text{scher Faktor } i = \frac{\mu_\infty + \mu_v}{\mu_\infty} = \delta + 1 = \frac{M}{M'}$$

$$\delta_1 : \delta_2 = \mu_1 : \mu_2$$

Bestimmung der Basizität und des Molargewichtes mehrbasischer Säuren.

Wenn 1 g einer genügend starken Säure, die sich mit Phenolphthalein scharf titrieren läßt, v cm^3 einer normalen Natronlauge verbraucht, so ist nach Kapitel I, 4, 5 das Äquivalentgewicht der Säure als Minimalgewicht

$$S = \frac{1000}{v}.$$

Die mit Na OH genau neutralisierte Lösung der Säure möge einmal so weit verdünnt werden, daß das Äquivalentgewicht S der Säure bzw. das entsprechende Äquivalent Na OH in 32 l enthalten sei, andrerseits möge die Verdünnung auf $32^2 = 1024$ l getrieben werden. Die beiden Lösungen mögen die äquivalenten Leitfähigkeiten

$$\lambda_{32} \text{ und } \lambda_{1024}$$

zeigen. Dann ist bei Bezug der Leitfähigkeiten auf reziproke Ohm nach der „*Ostwald*schen Valenzregel" angenähert

$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11 \cdot s \quad \ldots\ldots\ldots \quad 43),$$

wenn s die Wertigkeit der Säure bezeichnet.

Liegt statt des Natriumsalzes der Säure das Salz derselben mit einer mehrwertigen Base mit der Wertigkeit b vor, so gilt allgemeiner

$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11 \,.\, s \,.\, b \quad \ldots\ldots\ldots \quad 44).$$

Ist also beispielsweise die Wertigkeit s einer Säure (Basizität) unbekannt, aber ihr Äquivalentgewicht S durch Titration mit Na OH festgestellt und bestimmt man die äquivalenten Leitfähigkeiten bei der Äquivalenzverdünnung von 32 l und 1024 l, so wird nach Gl. 44) oder, da $b = 1$ nach Gl. 43) die Basizität der Säure

$$s = \frac{\lambda_{1024} - \lambda_{32}}{11} = \frac{D}{11} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 43\,a).$$

Mit Hilfe des Äquivalentgewichtes S der Säure findet man das Molargewicht

$$M = s \,.\, S = \frac{S\,D}{11} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 45),$$

so daß die Methode als Molargewichtsbestimmung unbekannter Säuren ausgenutzt werden kann.

Das Natriumsalz der Trimethylentetracarbonsäure (Propargylentetracarbonsäure), $C_3H_2(COOH)_4 = C_7H_6O_8 = 218{\cdot}08$, zeigt folgende Werte für die äquivalente Leitfähigkeit:

$$\lambda_{1024} = 131{\cdot}5 \qquad \lambda_{32} = 87{\cdot}1,$$

also

$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 44{\cdot}4.$$

Nach Gl. 43 a) ist nun die Basizität der Säure

$$s = \frac{44{\cdot}4}{11} \text{ oder angenähert } = 4,$$

womit die Vierwertigkeit bestätigt ist.

Wenn wir die Formel der Säure als unbekannt voraussetzen und annehmen, daß 0·1 g derselben zur Neutralisation 18·34 cm^3 einer $n/_{10}$-Na OH verbraucht, dann folgt das Äquivalentgewicht S zu

$$S = \frac{1000}{18{\cdot}34} = 54{\cdot}52$$

und das Molargewicht

$$M = s \,.\, S = 4 \,.\, 54{\cdot}52 = 218{\cdot}08$$

in Übereinstimmung mit dem oben gegebenen Wert.

Tabelle 14.

Molargewicht und Basizität s einer Säure $(S)_s$ mit dem Äquivalentgewicht S, Acidität b einer Base $(B)_b$ mit dem Äquivalentgewicht B aus den Äquivalentleitfähigkeiten λ_{32} und λ_{1024} des Salzes $(S)_s\ (B)_b$.

$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11\,s\,b \qquad s = \frac{D}{11\,b} \qquad b = \frac{D}{11\,s}$$

$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11\,s \text{ für } b = 1 \qquad s = \frac{D}{11}$$

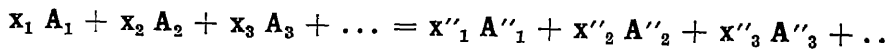
$$D = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11\,b \text{ für } s = 1 \qquad b = \frac{D}{11}$$

$$\text{Molargewicht der Säure} = s\,S = \frac{S\,D}{11\,b}$$

$$\text{Molargewicht der Base} = b\,B = \frac{B\,D}{11\,s}.$$

Reaktionsgeschwindigkeit und Molargewicht.

Wir legen wieder eine Reaktion von dem Schema:

$$x_1\,A_1 + x_2\,A_2 + x_3\,A_3 + \ldots = x''_1\,A''_1 + x''_2\,A''_2 + x''_3\,A''_3 + \ldots$$

zugrunde, nehmen aber an, daß sie praktisch zu Ende verläuft, daß der Geschwindigkeit v der Reaktion im Sinne von links nach rechts keine Reaktion im Sinne von rechts nach links entgegenwirkt. Mithin ist die Totalgeschwindigkeit V einfach gleich v, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$v = k \cdot c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3} \ldots,$$

worin c_1, c_2, c_3 die augenblicklichen, auf 1 l bezogenen Molkonzentrationen bedeuten. k ist der Geschwindigkeitskoeffizient der betrachteten Reaktion. Unter v verstehen wir die Abnahme der Konzentration, d. h. der Litermolzahlen, der Ausgangsstoffe in der Zeiteinheit, wofür hier meist die Minute verwendet wird, also:

$$v = -\frac{d\,(c_1 + c_2 + c_3 + \ldots)}{d\,t}.$$

Nehmen wir zu Beginn der Reaktion die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung gegebenen Verhältnis an,

und nennen wir die ursprünglichen Molzahlen in 1 l $n_1, n_2, n_3 \ldots$, so ist beim Reaktionsgrad ε:

$$c_1 = (1 - \varepsilon)\, n_1,\; c_2 = (1 - \varepsilon)\, n_2,\; c_3 = (1 - \varepsilon)\, n_3 \ldots,$$

also:

$$v = k\,(1 - \varepsilon)^x \,.\, n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots = \frac{d\,(1 - \varepsilon)}{d\,t}\,(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

oder

$$\frac{d\,\varepsilon}{d\,t} = k\,(1 - \varepsilon)^x \frac{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}{n_1 + n_2 + n_3} \quad \ldots\ldots \quad 46)$$

wobei $x = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots$ ist.

Statt Gl. 46) schließlich schreiben wir:

$$\frac{d\,\varepsilon}{(1 - \varepsilon)^x} = \left[k \,.\, \frac{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}{n_1 + n_2 + n_3}\right] d\,t \quad \ldots\ldots \quad 47).$$

In Gl. 47) haben wir die allgemeine Differentialgleichung für die Zunahme des Reaktionsgrades mit der Zeit gewonnen.

Zur Integration der Differentialgleichung betrachten wir nach *van 't Hoff* die besonderen Fälle:

1. Unimolekulare Reaktionen, die sich an einem einzigen Molekül vollziehen; das sind intramolekulare Umlagerungen und Zerfallsreaktionen. Durch Molargewichtsbestimmungen lassen sich nur die letzteren verfolgen;

2. bimolekulare Reaktionen, die zwischen zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen stattfinden;

3. trimolekulare Reaktionen, die zwischen drei Molekülen stattfinden.

Unimolekulare Reaktionen sind gekennzeichnet durch die Bedingungen:

$$x = x_1 = 1,\; x_2 = x_3 = \ldots = 0,\; n_2 = n_3 = \ldots = 0.$$

Gl. 47) nimmt folgende einfache Gestalt an:

$$\frac{d\,\varepsilon}{1 - \varepsilon} = k\,dt$$

oder in den Grenzen von 0 bis t integriert:

$$ln\,(1 - \varepsilon) = -kt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 48)$$

bzw.

$$1 - \varepsilon = e^{-kt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 48\,a).$$

ln ist das Zeichen des natürlichen Logarithmus mit der Basis $e = 2{\cdot}71828$, der aus dem gewöhnlichen oder *Brigg*schen Logarithmus (log) mit der Basis 10 durch Multiplikation mit 2·3026 oder durch Division mit 0·43429 erhalten wird.

Die Zeit τ, in der die Reaktion zur Hälfte abgelaufen ist, für die also $\varepsilon = {}^1/_2$ geworden ist, folgt daraus zu:

$$\tau = \frac{ln\,2}{k} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 49).$$

Nach dem durch Gl. 48), 48 *a*) charakterisierten Gesetz erfolgt auch der Zerfall radioaktiver Substanzen. ε entspricht dem Bruchteil der verschwundenen, $1 - \varepsilon$ der jeweils noch vorhandenen Aktivität.

Für unsere Zwecke schreiben wir Gl. 48)

$$k = -\frac{1}{t}\,ln\,(1-\varepsilon) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 48).$$

Bei einer Zufallsreaktion (Dissoziation) ist der Reaktionsgrad ε gleich dem Dissoziationsgrad δ zu setzen. Nach Tabelle 5 folgt:

$$1 - \delta = \frac{n\,y - n'}{n\,(y-1)} = \frac{y\,M' - M}{(y-1)\,M'}$$

für den Zerfall eines Moleküls in y gleiche oder verschiedene Moleküle.

Mithin wird aus Gl. 48)

$$k = +\frac{1}{t}\,ln\,\frac{n\,(y-1)}{n\,y - n'} = +\frac{1}{t}\,ln\,\frac{(y-1)\,M'}{y\,M' - M} \quad . \; . \; . \; 49).$$

Für die einfachen Dissoziationsfälle $A = 2\,B$ und $A = B + C$ ist $y = 2$; also:

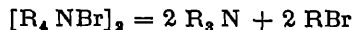
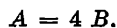
$$k = +\frac{1}{t}\,ln\,\frac{n}{2\,n - n'} = +\frac{1}{t}\,ln\,\frac{M'}{M' - M} \quad . \; . \; . \; . \; 50).$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient k unimolekularer Reaktionen ist demnach unabhängig von der Konzentration des Ausgangsstoffes.

In Bromoformlösung bilden quaternäre Ammoniumbromide Doppelmoleküle $(R_4\,NBr)_2$, die nach dem Schema zerfallen

$$[R_4\,NBr]_2 = 2\,R_3\,N + 2\,RBr$$

oder

$$A = 4\,B.$$

Es ist also in Gl. 49) $y = 4$ zu setzen, wodurch

$$k = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{3\,n}{4\,n - n'} = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{3\,M'}{4\,M' - M}$$

wird.

Der Versuch wurde mit Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid $[(C_3\,H_5)\,(CH_3)\,(C_7\,H_7)\,(C_6\,H_5)\,NBr]_2 = (C_{17}\,H_{20}\,NBr)_2 = 636{\cdot}35 = M$ in gefrierendem Bromoform ausgeführt[1]).

---

[1]) *Wedekind* und *Paschke*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44. 3076 (1911).

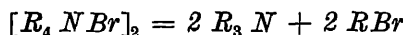
Die Tabelle 15 enthält die Versuchsdauer t in Minuten, die gefundenen Molargewichte M' und den daraus berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten

$$k = \frac{2{\cdot}3026}{t} \,.\, \log \frac{3\,M'}{4\,M' - M}.$$

Die erreichte Konstanz der k-Werte kann als sehr gut bezeichnet werden.

Tabelle 15.

Zerfall eines quaternären Ammoniumbromides

$$[R_4\,NBr]_2 = 2\,R_3\,N + 2\,RBr$$

als unimolekulare Reaktion charakterisiert.

Ursprüngliches Molargewicht $M = 636{\cdot}35$

t (Minuten)	M' gefundenes Molargewicht	$\frac{1}{t}\, ln \frac{3\,M'}{4\,M' - M} \times 10^4$
180	511·0	4·74
480	403·5	4·45
720	353·2	4·32
940	319·8	4·26

Reaktionen höherer Ordnung.

Für Reaktionen höherer Ordnung ist in Gl. 47)

$$\frac{d\,\varepsilon}{(1 - \varepsilon)^x} = \left[k \,.\, \frac{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 \ \ldots}\right] dt$$

x von 1 verschieden, also gleich 2 oder 3 usw.

Die Integration der Gl. 47) gibt für die Grenzen von 0 bis t

$$\frac{1}{(1 - \varepsilon)^{x-1}} = \left[k \,.\, \frac{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 \ \ldots}\right] t + 1$$

oder

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{n_1 + n_2 + n_3 \ldots}{n_1^{x_1} \,.\, n_2^{x_2} \,.\, n_3^{x_3} \ldots}\right] \left(\frac{1}{(1 - \varepsilon)^{x-1}} - 1\right) \quad \ldots 51).$$

Für eine bimolekulare Reaktion $A + B = \ldots.$ ist zu setzen:

$$x = 2, \quad x_1 = x_2 = 1, \quad x_3 = x_4 = \ldots = 0$$

$$n_1 = n_2 = \frac{n}{2} \qquad n_3 = n_4 = \ldots = 0.$$

Mithin wird aus Gl. 51)

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{4}{n}\right] \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}\right) \quad \ldots\ldots\ldots 52).$$

Sind dagegen die beiden aufeinander reagierenden Moleküle gleich, d. h. ist $2\,A = \ldots.$, so ist:

$$x = x_1 = 2 \quad x_2 = x_3 = \ldots = 0$$
$$n_1 = n \qquad n_2 = n_3 = \ldots = 0,$$

mithin

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{n}\right]\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right) \quad \ldots \ldots \ldots 53).$$

Für eine trimolekulare Reaktion $A + B + C = \ldots$ ist

$$x = 3, \; x_1 = x_2 = x_3 = 1, \; x_4 = x_5 = \ldots = 0$$
$$n_1 = n_2 = n_3 = \frac{n}{3} \quad n_4 = n_5 = \ldots = 0,$$

mithin:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{27}{n^2}\right]\left(\frac{\varepsilon\,(2-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)^2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots 54).$$

Wenn zwei Moleküle einer trimolekularen Reaktion gleich sind, d. h. für $2\,A + B = \ldots.$ ist

$$x = 3, \; x_1 = 2, \; x_2 = 1, \; x_3 = x_4 = \ldots = 0$$
$$n_1 = \frac{2\,n}{3} \quad n_2 = \frac{n}{3} \quad n_3 = n_4 = \ldots = 0,$$

mithin:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{9}{2\,n^2}\right]\left(\frac{\varepsilon\,(2-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)^2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots 55).$$

Sind endlich alle drei Moleküle einer trimolekularen Reaktion einander gleich, ist also $3\,A = \ldots\ldots$, so folgt

$$x = x_1 = 3, \; x_2 = x_3 = \ldots = 0$$
$$n_1 = n \qquad n_2 = n_3 = \ldots = 0,$$

mithin:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{n^2}\right]\left(\frac{\varepsilon\,(2-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)^2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots 56)$$

An dem jeweils in eckige Klammern gesetzten Ausdruck erkennt man, wie der durch das Massenwirkungsgesetz definierte Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten k von der Molkonzentration n der Ausgangsstoffe abhängt, wobei n die gesamte Molzahl im Liter beim Beginn der Reaktion bedeutet.

Für die Praxis kommt es oft nur darauf an, unabhängig von der Konzentration n die Konstanz einer bestimmten Funktion des Reaktionsgrades ε und der Zeit t nachzuweisen. Es gilt demnach für äquivalente Verhältnisse der Ausgangsstoffe:

Tabelle 16.

Konstanz bei äquivalenten Mengen für
unimolekulare Reaktionen: $k_1 = -\frac{1}{t} \log (1 - \varepsilon)$
bimolekulare Reaktionen: $k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}\right)$
trimolekulare Reaktionen: $k_3 = \frac{1}{t} \left(\frac{\varepsilon (2 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)^2}\right)$
x-molekulare Reaktionen: $k_x = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(1 - \varepsilon)^{x-1}} - 1\right)$

Um die betreffende Substanz durch Molargewichtsbestimmungen prüfen zu können, führt man für den Reaktionsgrad ε (bzw. den Dissoziationsgrad δ oder den Assoziationsgrad α) die in Tabelle 6 verzeichneten Werte ein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 enthalten. Von der dritten Reaktionsordnung an ist es bequemer, den Reaktionsgrad erst explicite nach Tabelle 6 zu bestimmen und mit dem erhaltenen Wert weiter zu rechnen.

* * *

Wenn wir uns schließlich von der Beschränkung befreien wollen, daß die Reaktionen höherer Ordnung als Ausgangsstoffe im äquivalenten Verhältnis vorliegen, so nehmen wir bei der Reaktion

$$x_0 A_0 + x_1 A_1 + x_2 A_2 = \ldots$$

für alle Stoffe außer A_0 einen Überschuß als gegeben an, d. h. bei Beginn der Reaktion folgende Molzahlen:

$$n_0,\ n_1 + u_1,\ n_2 + u_2 \text{ usw.},$$

wobei $u_1, u_2 \ldots$ die molaren Überschüsse bedeuten.

Dann ist bei dem Reaktionsgrad ε:

$$c_0 = (1 - \varepsilon)\, n_0;\ c_1\, (1 - \varepsilon)\, n_1 + u_1;\ c_2 = (1 - \varepsilon)\, n_2 + u_2;$$

also:

$$v = k\,[(1 - \varepsilon)\, n_0]^{x_0} \,.\, [(1 - \varepsilon)\, n_1 + u_1]^{x_1} \,.\, [(1 - \varepsilon)\, n_2 + u_2]^{x_2} \ldots\ldots =$$

$$= -\frac{d[(1 - \varepsilon)\,(n - u) + u]}{dt} = (n - u)\,\frac{d\varepsilon}{dt},$$

wenn

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots + u$$

und

$$u = u_1 + u_2 + u_3 + \dots$$

ist.

Die allgemeine Differentialgleichung lautet also:

$$\frac{d\varepsilon}{[(1-\varepsilon)\,n_0]^{x_0}\,.\,[(1-\varepsilon)\,n_1 + u_2]^{x_1}\,.\,[(1-\varepsilon)\,n_2 + u_2]^{x_2}\dots} = \frac{k\,dt}{n-u} \quad 57).$$

Die Integration beruht auf der Zerlegung der linken Seite von Gl. 57) in Partialbrüche. Sie soll hier nur für einen Fall als Beispiel ausgewertet werden, nämlich für eine bimolekulare Reaktion $A + B = \dots.$, wobei

$$x = 2,\ x_0 = x_1 = 1,\ n_0 = n_1 = \frac{n-u}{2},\ u_1 = u,$$

also der Bestandteil B im Überschuß gegeben ist.

Dann wird aus Gl. 57)

$$\frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon} - \frac{n_0\,d\varepsilon}{n_0\,(1-\varepsilon) + u} = \frac{k\,u}{2}\,dt$$

oder von 0 bis t integriert:

$$ln\left(\frac{n_0\,(1-\varepsilon) + u}{(1-\varepsilon)\,(n_0 + u)}\right) = k\,.\,\frac{u}{2}\,.\,t$$

oder

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{2}{u}\right] ln\left(\frac{n_0\,(1-\varepsilon) + u}{(1-\varepsilon)\,(n_0 + u)}\right) \quad \dots\dots 58).$$

Für die Assoziationsreaktion $A + B = C$ ist nach früherer Bezeichnungsweise die Molkonzentration am Anfang der Reaktion

$$n = 2\,n_0 + u$$

und am Schluß der Reaktion:

$$n'' = n_0 + u,$$

wenn der Reaktionsteilnehmer A in der molaren Konzentration n_0 und B mit dem molaren Überschuß u gegeben ist.

In Berücksichtigung von

$$\varepsilon = \frac{n - n'}{n - n''}$$

wird nunmehr für jede im Verlaufe der Reaktion gefundene Molzahl n'

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{2}{n'' - n_0}\right] ln\left(\frac{n_0\,(n' - n_0)}{n''\,(n' - n'')}\right) \quad \dots\dots 59).$$

Gl. 59) gestattet die unmittelbare Kontrolle durch Molargewichtsbestimmungen.

Die Gleichungen dieses Abschnittes können sämtlich auf die Form gebracht werden:

$$\varphi(\varepsilon) = \chi(n') = \psi(M') = k\,t.$$

Es handelt sich also um Funktionen des Reaktionsgrades ε, der jeweils gefundenen Molzahl n' bzw. des Molargewichtes M', welche linear mit der Zeit zunehmen. Für $t = 0$ ist $\varepsilon = 0$, $n' = n$, $M' = M$. Tatsächlich geben die Funktionen φ, χ, ψ durch Einsetzung dieser Werte alle den Wert 0.

Das Ende der Reaktion ist durch den Wert $\varepsilon = 1$ gekennzeichnet, wobei die Funktion φ (und entsprechend χ und ψ) in allen Fällen den Wert ∞ annimmt, was besagt, daß jede Reaktion streng genommen erst in unendlich langer Zeit zum völligen Ablauf gelangt.

Die Gleichungen können als Zeitdefinitionen aufgefaßt werden, die von makrokosmischen und periodischen Vorgängen unabhängig sind. Zwischen den so definierten Zeiten (kt) und der gewöhnlichen Zeit besteht Proportionalität mit dem jeweiligen Proportionalitätsfaktor k.

Die theoretische Behandlung des Geschwindigkeitskoeffizienten und der Reaktionsordnung ist absichtlich weitergehend durchgeführt worden, um auf die Verwendbarkeit der Molargewichtsbestimmung zur Aufklärung dieser Fragen, die neuerdings auch vielfach in der Biochemie auftreten, besonders hinzuweisen. Überall wo allmähliche Änderungen in homogenen Lösungen stattfinden, sollte versucht werden, die hier erörterte Theorie in Verbindung mit den später behandelten praktischen Methoden (besonders Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösung) anzuwenden, namentlich wenn andere Methoden zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes versagen.

Es ist zu beachten, daß der Geschwindigkeitskoeffizient als konstante Größe nur insoweit sich aus den experimentellen Daten ergibt, als die Reaktion weder durch Nebenreaktionen gestört noch durch die sich etwa geltend machende Gegenreaktion verzögert wird. Deshalb lassen sich die abgeleiteten Sätze oft nur für den Beginn des Reaktionsverlaufes verifizieren.

Anmerkung. Wenn wir unter Reaktionsgeschwindigkeit die Abnahme der Molzahl sämtlicher Ausgangsstoffe (oder auch nur eines Ausgangsstoffes) verstehen, so ist dies bei Reaktionen mit Änderung der Molzahl nicht gleich der Zunahme der Molzahl der Endstoffe (auch nicht immer gleich der Zunahme der Molzahl eines Endstoffes). Das Gleichgewicht bei unvollständigen Reaktionen mit Änderung der Molzahl ist folglich nicht durch die Gleichheit der Molzahlen charakterisiert, die bei der Reaktion und bei der Gegenreaktion verschwinden bzw. entstehen, also nicht durch die Gleichheit der definitions-

mäßigen Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktion und Gegenreaktion, di sich auf die verschwindenden Molzahlen beziehen. Wohl aber bleib beim Gleichgewicht der Reaktionsgrad konstant, der für die Reaktion ε für die Gegenreaktion $1-\varepsilon$ ist. Die Zunahme des Reaktionsgrades ε für di betrachtete Reaktion ist aber bei Annahme eines im äquivalenten Verhältni gegebenen Ausgangsgemisches $(n_1 : n_2 : n_3 : \ldots = x_1 : x_2 : x_3 : \ldots)$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{d(c_1 + c_2 + c_3 + \ldots)}{dt(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)} = \frac{v}{n}.$$

Die Zunahme des Reaktionsgrades $(1-\varepsilon)$ für die Gegenreaktion ist

$$\frac{d(1-\varepsilon)}{dt} = -\frac{d(c''_1 + c''_2 + c''_3 + \ldots)}{dt(n''_1 + n''_2 + n''_3 \ldots)} = \frac{v''}{n''}.$$

Für das Gleichgewicht ist nunmehr:

$$\frac{v}{n} = \frac{v''}{n''}$$

oder

$$\frac{k \cdot c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3} \ldots}{n} = \frac{k'' \cdot c''^{x''_1}_1 \cdot c''^{x''_2}_2 \cdot c''^{x''_3}_3 \ldots}{n''}.$$

Die in Abschnitt 3 behandelte Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c''^{x''_1}_1 \cdot c''^{x''_2}_2 \cdot c''^{x''_3}_3 \ldots}{c''^{x_1}_1 \cdot c''^{x_2}_2 \cdot c''^{x_3}_3 \ldots}$$

muß also streng genommen nicht als $\frac{k}{k''}$, sondern als $\frac{k \cdot n''}{k'' \cdot n}$ definiert werde oder allgemeiner als $\frac{k \cdot x''}{k'' \cdot x}$.

Einfluß der Temperatur.

Die Ableitung einer Gleichgewichtskonstanten für unvol ständig verlaufene Reaktionen sowie eines konstanten, von d Reaktionsordnung abhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten fi den ungehinderten einseitigen Reaktionsverlauf auf Grund d Massenwirkungsgesetzes, setzt Konstanz der Temperatu voraus. Die Konstanz der Temperatur ist bei den experimentell Bedingungen der Molargewichtsbestimmung vollständig oder a nähernd gegeben. Die Temperaturänderungen, auf denen die M thoden der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhu beruhen, sind im allgemeinen zu gering, um wesentliche Unte schiede der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeit koeffizienten zu bewirken.

Bei Reaktionen, die so langsam verlaufen, und bei Gleic gewichten, die sich bei einer Temperaturveränderung so langsa verändern, daß die zu einer Gefrierpunktsbestimmung notwendi Zeit kaum in Betracht kommt, kann man die Reaktion mit Hi einer thermostatischen Vorrichtung auch bei anderen Temperature gegebenenfalls bei Zimmer- oder Brutschranktemperatur, ablauf lassen, und die Lösung nur jeweils vorübergehend auf die zur Mol gewichtsbestimmung notwendige Gefriertemperatur bringen, e

Verfahren, das namentlich für wässerige Lösungen Anwendung finden kann.

Bei Reaktionen, die sehr schnell oder momentan ablaufen oder zu einem Gleichgewicht führen, ist man an die betreffende Gefrier- oder Siedepunktstemperatur gebunden.

Für die Verfolgung verhältnismäßig schneller Reaktionsvorgänge schließlich ist die Siedemethode geeigneter, da sie ein schnelleres und kontinuierliches Arbeiten gestattet, während die Gefriermethode hierbei wiederholtes Auftauen und Gefrierenlassen erfordert, d. h. notwendigerweise intermittierend und zeitraubender ist. Wenn wünschenswert, läßt sich die Siedetemperatur durch Einstellung eines konstanten, verminderten Druckes mit Hilfe des Manostaten weitgehend herabsetzen, wie im praktischen Teil näher beschrieben werden wird.

Die Gesetze des Temperatureinflusses können hier nur kurz berührt werden. Die Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{c''_1{}^{x''_1} \cdot c''_2{}^{x''_2} \cdot c''_3{}^{x''_3} \ldots}{c_1^{x_1} \cdot c_2^{x_2} \cdot c_3^{x_3} \ldots}$$

oder für im äquivalenten Verhältnis gegebene Ausgangsstoffe

$$K = \frac{\varepsilon^{x''}}{(1 - \varepsilon)^{x}} \cdot \frac{n''_1{}^{x''_1} \cdot n''_2{}^{x''_2} \cdot n''_3{}^{x''_3} \ldots}{n_1^{x_1} \cdot n_2^{x_2} \cdot n_3^{x_3} \ldots}$$

gilt nur unter Voraussetzung konstant gehaltener Temperatur. Daher werden die Gleichungen und im übertragenen Sinne die Gleichgewichtskonstanten K selbst Reaktionsisothermen genannt, und in den besonderen Fällen der Dissoziation und Assoziation spricht man von Dissoziationsisothermen und Assoziationsisothermen.

Den Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante oder Reaktionsisotherme regelt das von *van 't Hoff* gefundene Gesetz:

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{Q}{R T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 60),$$

worin T die absolute Temperatur ($273 \cdot 09 + t^0$ C), Q die Wärmetönung der Reaktion bedeutet. Wird letztere in kleinen Calorien (cal) gemessen, so gilt für die Konstante R der Wert 1·986.

Man kann aus Gl. 60) entnehmen, daß bei positiver Wärmetönung der betrachteten Reaktion die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur abnimmt, und daß sie bei negativer Wärmetönung mit steigender Wärmetönung zunimmt, dem „Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes" entsprechend.

Für die Verwendung der Molargewichtsbestimmung folgt daraus die Möglichkeit, durch die Feststellung eines Gleichgewichtszustandes bei verschiedenen Temperaturen aber unter sonst vergleichbaren Verhältnissen, etwa durch Molargewichtsbestimmungen in demselben gefrierenden oder siedenden Lösungsmittel, zu entscheiden, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm verläuft.

Für kleine Temperaturdifferenzen, innerhalb deren die Wärmetönung Q als konstant angesehen werden kann, läßt sich diese aus Gl. 60) ungefähr ermitteln. Sind nämlich bei zwei nicht zuweit auseinanderliegenden Temperaturen, T_1 und T_2, die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 gefunden worden, so gilt:

$$Q = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} ln \frac{K_1}{K_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 61).$$

Die Integration der Gl. 60), welche die Temperaturfunktion der Gleichgewichtskonstante $K = f(T)$ liefert, ist neuerdings namentlich von *Haber* einerseits, von *Nernst* andrerseits verifiziert worden. Die allgemeine Durchführung hat *Nernst* zu seinem Wärmetheorem oder dritten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie geführt. Ein Eingehen hierauf würde zuweit führen, immerhin erscheint der Hinweis nicht überflüssig, daß die Verifikation für gasförmige Reaktionen durch Dampfdichte — d. h. durch Molargewichtsbestimmungen — erfolgt, und daß auch im Lösungszustande in geeigneten Fällen eine Verifikation durch Molargewichtsbestimmungen durchaus möglich erscheint.

Noch komplizierter, weil rein thermodynamisch nicht vollständig zu erfassen, gestaltet sich der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir begnügen uns, für die Beurteilung von Molargewichtsbestimmungen daran zu erinnern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rapid zuzunehmen pflegt, daß z. B. der Geschwindigkeitskoeffizient für die Inversion des Rohzuckers unter bestimmten sonst gleichbleibenden Bedingungen bei Erhöhung der Temperatur von 25° auf 55° — etwa auf das 50fache, nämlich von 9·67 auf 491, steigt[1]) und daß man im allgemeinen für je 10° Temperaturerhöhung eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit annehmen kann.

Daraus folgt, daß es oft möglich sein wird, einen Reaktionsverlauf bei niederer Temperatur (etwa in einem gefrierenden Lösungsmittel) bequem zu verfolgen, während dies bei höherer Temperatur (etwa in demselben siedenden Lösungsmittel) nicht mehr angängig ist, obgleich — wie oben erwähnt — die Siede-

---

[1]) *Nernst*: Theoretische Chemie. 6. Aufl. S. 668.

methode an sich ein kontinuierliches und daher schnelleres Arbeiten gestattet als die Gefriermethode.

Weitere Beeinflussungen des Reaktionsgleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach dem Einfluß der Temperatur könnte man nach dem Einfluß des Druckes fragen. Diese Frage ist aber prinzipiell durch die abgeleiteten Gleichungen schon beantwortet, die als Isotherme zwar nichts über die Temperatur aussagen, aber die Druckverhältnisse insofern regeln, daß sie die Konzentrationen enthalten, die im Gaszustand dem äußeren Druck, im Lösungszustand dem osmotischen Druck proportional sind. Wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten spielt bei Lösungen der äußere Druck an sich keine besondere Rolle, sofern nicht etwa der Dampfdruck der gelösten Stoffe sowie des Lösungsmittels selbst von Einfluß sind.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes bei Reaktionen mit Änderung der Molzahl von der Konzentration ist bereits erwähnt worden. Auch hier gilt, wie bei der Temperatur, das „Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes", indem durch eine Konzentrationsänderung das Gleichgewicht in dem Sinne verschoben wird, welcher der Konzentrationsänderung entgegenwirkt. Assoziationsvorgänge werden daher bei höherer Konzentration, Dissoziationsvorgänge bei größerer Verdünnung weitergehend stattfinden.

Aus den Gleichungen der Tabelle 7 ist leicht erkenntlich, daß der Assoziationsgrad α mit wachsender Konzentration n zunehmen und der Dissoziationsgrad δ mit wachsender Konzentration abnehmen muß.

Ebenso ist die Abhängigkeit von Gasdruck bzw. von osmotischem Druck in den Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 17) enthalten. Das ungehinderte, einseitige Fortschreiten einer Reaktion — ohne Verzögerung durch die Gegenreaktion — ist von der Konzentration nur bei unimolekularen Reaktionen unabhängig. Bei Reaktionen höherer Ordnung ist die Zeit, die zur Erlangung eines bestimmten Reaktionsgrades erforderlich ist, umgekehrt proportional derjenigen Potenz der Konzentration, die durch die um 1 verminderte Ordnungszahl der Reaktion gekennzeichnet ist. Die Geschwindigkeit ist also diesen Potenzen der Konzentration direkt proportional.

Außer Temperatur und Druck — d. h. auch wenn beide konstant gehalten werden — machen sich noch andere Einflüsse auf Reaktionsgleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit geltend, wobei zwei Arten der Beeinflussung grundsätzlich zu unterscheiden sind.

1. Nur die Reaktionsgeschwindigkeit wird geändert, ohne daß ein feststellbares Gleichgewicht eine Verschiebung erleidet. Einflüsse dieser Art nennt man Katalyse und beobachtet sie bis auf wenige Ausnahmen in dem Sinne, daß eine Reaktionsbeschleunigung erfolgt. Da das Gleichgewicht selbst unberührt bleibt, muß auch die Gegenreaktion eine entsprechende Beschleunigung erfahren; denn beim Gleichgewicht haben Reaktion und Gegenreaktion gleiche Geschwindigkeit (gleiche Zunahme des Reaktionsgrades).

Eine katalytische Wirkung zeigt bei Gasreaktionen oft die Gegenwart von Wasserdampf sowie das Material der Gefäßwände, bei Lösungen bestimmte Zusätze, so besonders bei wässerigen Lösungen Wasserstoffionen, kolloidale Metalle und organische Fermente. Auch die Natur des Lösungsmittels übt einen katalytischen Einfluß aus, der einigermaßen parallel mit der Größe der Dielektrizitätskonstante zu gehen scheint, jedenfalls aber noch von anderen physikalischen Konstanten des Lösungsmittels abhängt.

2. Das Reaktionsgleichgewicht erleidet eine merkliche Verschiebung. Hier handelt es sich in erster Linie um den Einfluß des Mediums, d. h. des Lösungsmittels, wobei ebenso eine — durch Unregelmäßigkeiten gleichfalls oft gestörte — Parallele mit der Dielektrizitätskonstanten in der Weise in Erscheinung tritt, daß eine hohe Dielektrizitätskonstante den Molekülzerfall, d. h. die Dissoziation begünstigt. *Beckmann* hat hierfür den Namen „dissoziierende Kraft" eingeführt, in deren Äußerung unter den gebräuchlichsten Lösungsmitteln das Wasser an der Spitze steht. Ihm folgen die Säuren, Phenole, Alkohole, Äther und schließlich mit geringster „dissoziierender Kraft" die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogensubstitutionsprodukte. Die kleinste „dissoziierende Kraft" hat das Vakuum; d. h. im Gaszustande neigen die Moleküle mehr zur Komplexbildung als in Lösungen.

Es sollte hier nur kurz an diese Beeinflussungen des Reaktionsgleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit erinnert werden, da sie bei Molargewichtsbestimmungen gegebenenfalls Berücksichtigung finden können. Eine weitergehende theoretische Begründung würde den Rahmen der Abhandlung überschreiten.

III. KAPITEL.

Besondere Theorie der Molargewichtsbestimmung.

1. Allgemeine Beziehungen zwischen Molargewicht und kolligativen Eigenschaften.

Das Molargewicht wird von solchen rein physikalischen Größen abgeleitet, die proportional mit der in einem bestimmten Volumen eingeschlossenen Gewichtsmenge eines chemischen Stoffes wachsen.

Derartige physikalische Größen sind: Der Gasdruck und diesem analog der osmotische Druck der Lösungen; dem osmotischen Druck proportional ist weiter die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels; als Folgen der Dampfdruckerniedrigung und dieser wiederum proportional treten Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels in die Erscheinung.

Wilhelm Ostwald hat diese Größen „kolligative Eigenschaften" genannt; denn sie dienen der im 2. Kapitel geschilderten „Kolligation", der zusammenfassenden Unterstellung der chemischen Stoffe unter den physikalischen Begriff des Molargewichtes.

Das Molargewicht ist diejenige Gewichtsmenge eines chemischen Stoffes, die in einem bestimmten Volumen als Gas oder in Lösung einen bestimmten Wert der betreffenden kolligativen Eigenschaft bedingt.

Je größer also die Gewichtsmenge eines Stoffes ist, die dazu gehört, um in einem bestimmten Volumen einen bestimmten Wert der kolligativen Eigenschaften zu erreichen, desto größer ist das Molargewicht des Stoffes.

Bei gleichen Gewichtsmengen verschiedener Stoffe in dem gleichen Volumen bedingt daher das kleinere Molargewicht einen höheren Wert der kolligativen Eigenschaft und das größere Molargewicht einen niedrigeren Wert.

Mithin ist für gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe im gleichen Volumen das Produkt aus Molargewicht M und kolligativer Eigenschaft e konstant:

$$\mathbf{M \cdot e = constans} \quad \ldots \ldots \quad 62).$$

Andrerseits ist die kolligative Eigenschaft verschiedener Gewichtsmengen des gleichen Stoffes proportional der Gewichtsmenge und umgekehrt proportional dem Volumen, also

$$\mathbf{e = constans \times \frac{g}{v}} \quad \ldots \ldots \quad 63).$$

Die Vereinigung von 62) und 63) gibt:

$$M \cdot e = K \cdot \frac{g}{v} = K \cdot c \quad \ldots \ldots \quad 64),$$

wobei c die Massenkonzentration des Stoffes bedeutet.

Folglich ist:

$$K = \frac{M \cdot e \cdot v}{g} = \frac{M \cdot e}{c} = \frac{e \cdot v}{n} \quad \ldots \ldots \quad 65),$$

wenn wir nach Gl. 1) die Molzahl $n = \frac{g}{M}$ einführen.

Die Konstante K ist die von der Beschaffenheit und dem Molargewicht des betreffenden Stoffes unabhängige „Molargewichtskonstante", deren Abhängigkeit von der jeweils gewählten Methode der Molargewichtsbestimmung später erörtert werden wird.

Die Gl. 65) enthält die Grundform zur Bestimmung der Molargewichtskonstante für die betreffende Methode durch Messung der kolligativen Eigenschaft e mit Hilfe eines Stoffes von bekanntem Molargewicht M.

Durch Umstellung erhalten wir schließlich:

$$M = \frac{K \cdot g}{e \cdot v} = \frac{K \cdot c}{e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 66)$$

und somit die Grundform der Berechnung des Molargewichtes aus experimentellen Molargewichtsbestimmungen.

Aus den Erörterungen und Gleichungen geht hervor, daß die kolligative Eigenschaft kein proportionales Maß für das Molargewicht M ist. M und e sind vielmehr umgekehrt proportional.

Anders steht es mit der Molzahl n. Aus Gl. 65) folgt:

$$n = \frac{e \cdot v}{K} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 67).$$

Wir können die kolligative Eigenschaft e als direktes Proportionalmaß für die im Volumen v befindliche Molzahl auffassen.

Das Molargewicht M erscheint dann als eine daraus abgeleitete, reziproke Größe von geringerer Anschaulichkeit, die auch begrifflich schwieriger zu behandeln ist.

Aus diesem Grunde sind wir in den Überlegungen des vorigen Kapitels von den Molzahlen ausgegangen und haben für sie durchweg einfachere Formulierungen gefunden als für die jeweils nachträglich eingeführten Molargewichte.

Durch die Voranstellung des Begriffes der Molzahl haben wir aber auch einen großen praktischen Vorteil gewonnen. In den bisherigen Formeln und Übersichtstafeln können wir statt der Größen n, n', n'' ohne weiteres eine der kolligativen Eigenschaften mit ihren Grenzwerten e und e'' sowie dem jeweils gemessenen Wert e' einsetzen.

An Bedeutung und Größe der „Reaktionsgrade" wird hierdurch nichts geändert. Die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten nehmen zwar andere Zahlenwerte an, ohne jedoch ihre Konstanz einzubüßen.

Man gewöhne sich also daran, die kolligativen Eigenschaften — insbesondere auch Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung — als direktes Maß für die Molzahl aufzufassen. Man wird dann oft zu einer einfacheren und durchsichtigeren Behandlung der Probleme gelangen, als vielfach in der Literatur üblich ist.

2. Gasdruck und osmotischer Druck.

a) Der Gasdruck als kolligative Eigenschaft.

Für den Gasdruck p, gemessen in Millimeter Quecksilber (von 0° C) gilt nach 65)

$$K = \frac{M \cdot p \cdot v}{g} = \frac{M \cdot p}{c} = \frac{p \cdot v}{n} \quad \ldots \ldots \quad 68).$$

Die Konstante K ist hierbei allein abhängig von der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wird, und zwar ist einfach:

$$K = R\,T = R\,(273{\cdot}09 + t) \quad \ldots \ldots \quad 69),$$

worin t die Temperatur in Celsiusgraden, T die absolute Temperatur bedeutet. Wenn das Volumen in Kubikzentimetern, das Gewicht in Grammen, der Druck in Millimetern Hg ausgedrückt wird, hat R den Wert

$$\mathbf{R} = 62372 \quad \ldots \ldots \quad 70).$$

Die Vereinigung von 69) und 70) ergibt:

$$\left.\begin{aligned} M \cdot p \cdot v &= g \cdot R\,T \\ M \cdot p &= c \cdot R\,T \\ p \cdot v &= n \cdot R\,T \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 71).$$

Man erkennt in 71) die bekannte allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase wieder und sieht, wie diese Zustandsgleichung die algebraische Definition des Molargewichtes und der Molzahl in sich enthält; denn es ist

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{g \cdot R\,T}{p \cdot v} = \frac{c\,R\,T}{p} \\ n &= \frac{p \cdot v}{R\,T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 72).$$

Die Definition des Molargewichtes und der Molzahl stützt sich auf den fundamentalen Satz *Avogadros* (1811): Sämtliche Gase enthalten unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes im gleichen Volumen gleich viel Moleküle.

Der zunächst als Hypothese ausgesprochene Satz hat sich in seinen Folgerungen so fruchtbar erwiesen für die physikalische Betrachtung der chemischen Stoffe, daß er der Grundpfeiler der „physikalischen Chemie" geworden ist.

Dadurch, daß man ihn zum Postulat erhoben und auf ihn die Definition des Molargewichtes und der Molzahl entsprechend Gl. 72) gegründet hat, wurde die feste Brücke zwischen Chemie und Physik geschlagen oder die Kolligation im *Wundt*schen Sinne erreicht. Dem Komplex der Atome in den chemischen Verbindungen wurde mit dem Molargewicht eine bestimmte meßbare Grenze gegeben, innerhalb deren die rein chemischen Eigenschaften, wie Zusammensetzung, Konstitution untergebracht werden konnten und mußten. Hierin liegt der Wert der äußerst zahlreichen Dampfdichtebestimmungen von Gasen, die man früher auf Luft oder auf Wasserstoff bezogen hat.

Wie das Atomgewicht eines chemischen Elementes auf die Basis des Sauerstoffatomgewichtes $O = 16{\cdot}000$ bezogen wird, so gilt als Basis für das Molargewicht eines Stoffes das Sauerstoffmolargewicht $O_2 = 32{\cdot}000$.

Hierdurch ist der schon angeführte Wert der Gaskonstanten R bestimmt. Denn 1000 cm^3 Sauerstoff wiegen bei 0° C ($T = 273{\cdot}09$) und 760 mm Hg Druck $1{\cdot}4290$ g. Diese Werte in Gl. 71) eingeführt, ergeben

$$R = \frac{32\,.\,760\,.\,1000}{1{\cdot}4290\,.\,273{\cdot}09} = 62372\ \frac{cm^3 \times mm\ \mathrm{Hg}}{\mathrm{Grad}}.$$

b) Der osmotische Druck als kolligative Eigenschaft.

Der osmotische Druck ist eine allgemeine Erscheinung der Lösungen und beruht auf einer dem Gasdruck vollständig analogen Äußerung des gelösten Stoffes. Der osmotische Druck, den wir π nennen und gleichfalls in Millimetern Quecksilberdruck messen wollen, folgt genau denselben Gesetzen wie der Gasdruck, so daß sich die gleiche algebraische Definition für das Molargewicht und die Molzahl ergibt:

$$M = \frac{g\,.\,R\,.\,T}{\pi\,.\,v} = \frac{c\,.\,R\,T}{\pi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 73).$$

Die Molargewichtskonstante ist auch hier wieder

$$K = R\,T = \frac{M\,.\,\pi\,.\,v}{g} = \frac{M\,\pi}{c} = \frac{\pi\,.\,v}{n} \quad \ldots\ldots \quad 74),$$

wobei R den gleichen Wert $62372\ \frac{cm^3 \times mm\ \mathrm{Hg}}{\mathrm{Grad}}$ erhält.

Die Erscheinung des osmotischen Druckes selbst und seine experimentelle Feststellung mit Hilfe „semipermeabler Wände" müssen wir als bekannt voraussetzen bzw. auf andere Teile dieses Handbuches verweisen.

Die Berechtigung, hier die Gaskonstante $R = 62372$ in gleicher numerischer Größe einzuführen und darauf die Definition des Molargewichtes eines gelösten Stoffes zu gründen, beruht auf der erfahrungsgemäßen Tatsache, daß gerade so wie bei Gasen das abgeleitete Molargewicht sich darstellen läßt als Atomgewichtssumme, deren Atomverhältnisse mit den chemisch-analytischen Daten in Einklang stehen, daß also auch hier die physikalisch-chemische Kolligation gelingt.

3. Die dem osmotischen Druck proportionalen Änderungen der Lösungsmitteleigenschaften.

Die Lösungsmittel erfahren durch den gelösten Stoff bestimmte Eigenschaftsänderungen, die dem osmotischen Druck proportional sind und deshalb gleichfalls zur Molargewichtsbestimmung dienen können. Es sind vorzugsweise die Änderungen des Siedepunktes und des Gefrierpunktes, deren Bestimmung eine besonders bequeme experimentelle Ausgestaltung gefunden hat und deren Beschreibung der praktische Teil dieser Arbeit gelten wird.

Gegenüber dem Gasdruck und dem osmotischen Druck ist hier die Eigentümlichkeit zu verzeichnen, daß nicht absolute Werte, sondern Differenzwerte als kolligative Eigenschaften auftreten, mit anderen Worten, daß man bei der Messung nicht von dem absoluten Nullwert, sondern von dem als Null gesetzten Wert ausgeht, den das reine Lösungsmittel bietet.

Solche auf der Messung von Differenzwerten des Lösungsmittels beruhende Methoden der Molargewichtsbestimmung hat man indirekte Methoden genannt, weil bei ihnen die Wirkung des gelösten Stoffes nur mittelbar, nämlich an den Eigenschaften des Lösungsmittels in die Erscheinung tritt.

Wenn wir die Differenzwerte allgemein mit Δ bezeichnen, so gilt analog 68)

$$K = \frac{M \,.\, \Delta \,.\, v}{g} = \frac{M \,.\, \Delta}{c} = \frac{\Delta v}{n} \qquad \ldots\ldots\ 75).$$

g, M, n beziehen sich auf den gelösten Stoff, v auf das Volumen der Lösung.

Für verdünnte Lösungen kann das Volumen der Lösung gleich dem des Lösungsmittels gesetzt und durch Gewicht G und spezifisches Gewicht s der letzteren ausgedrückt werden:

$$v = \frac{G}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 76),$$

wodurch 75) die Form annimmt

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{M \cdot \Delta \cdot G}{s \cdot g} = \frac{\Delta \cdot G}{s \cdot n} \\ \text{bzw.} \quad M &= \frac{K \cdot s \cdot g}{G \cdot \Delta} \text{ und } n = \frac{G \cdot \Delta}{s \cdot K} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad 77).$$

Da nun das spezifische Gewicht s des Lösungsmittels bei einer bestimmten, der Versuchstemperatur, konstant gelten kann, ebenso für die geringen Temperaturintervalle, die bei der Siede- und Gefriermethode in Betracht kommen, kann das Produkt $K \cdot s$ gleich einer neuen Konstante gesetzt werden.

Man nimmt gewöhnlich

$$K \cdot s = 1000\ C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 78)$$

und erhält aus 77)

$$C = \frac{M \cdot G \cdot \Delta}{1000\ g} = \frac{G \cdot \Delta}{1000\ n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 79)$$

oder durch Umstellung:

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{1000\ C \cdot g}{G \cdot \Delta} \\ n &= \frac{G \cdot \Delta}{1000\ C} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 80).$$

Setzen wir in 79) $G = 1000$ und $g = M$ sowie $n = 1$, so wird einfach $C = \Delta$, d. h. C ist diejenige Differenz der betreffenden Lösungsmitteleigenschaft, die von einem Mol des gelösten Stoffes in 1000 g des Lösungsmittels hervorgebracht würde, wenn bis zu dieser Konzentration die formulierten Idealgesetze ihre Gültigkeit beibehalten würden.

C stellt die praktisch gebräuchliche Molargewichtskonstante für die indirekten Methoden der Molargewichtsbestimmung in Lösungen dar. Ihr Wert ist je nach Methode und Lösungsmittel verschieden, aber ebenso wie die Gaskonstante und die osmotische Konstante $K = R\ T$ unabhängig von dem jeweils gelösten Stoff, dessen Molargewicht bestimmt werden soll.

Tabelle 18.

Molargewichtskonstante, Molargewicht, Molzahl, kolligative Eigenschaft.

	Empirische Konstante aus Molargewicht M bzw. Molzahl n	Empirisches Molargewicht M aus bekannter Konstante	Empirische Molzahl n aus bekannter Konstante
Allgemein für kolligativeEigenschaften e	$K = \frac{M \cdot e \cdot v}{g} = \frac{M \cdot e}{c} = \frac{c \cdot v}{n}$	$M = \frac{K \cdot g}{e \cdot v} = \frac{K \cdot c}{e}$	$n = \frac{e \cdot v}{K}$
Für Änderungen Δ der Eigenschaften von G Gramm Lösungsmittel	$C = \frac{M \cdot G \cdot \Delta}{1000\, g} = \frac{G \cdot \Delta}{1000\, n}$	$M = \frac{1000\, C \cdot g}{G \cdot \Delta}$	$n = \frac{G \cdot \Delta}{1000\, C}$

K für osmotischen Druck und Gasdruck: $= R\,T$; $R = 62372\ cm^3 \times mm$ Hg/Grad.

$C = \Delta$ für $G = 1000$ und $g = M$ (Molargewichtskonstante, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel).

4. Beziehungen zwischen osmotischem Druck und den anderen an Lösungen auftretenden kolligativen Eigenschaften.

Die Umstellung von Gl. 74) gibt

$$\pi = n \cdot \frac{R\,T}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 81).$$

Andrerseits ist

$$v = \frac{G}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 76)$$

und $G = M_0 n_0$, wenn M_0 das Molargewicht, n_0 die Molzahl des Lösungsmittels bedeuten, wobei sowohl M_0 als auch n_0 sich auf den Molekularzustand des Lösungsmittels in seinem bei den Versuchsbedingungen gesättigten Dampfe beziehen, a b e r n i c h t auf den f l ü s s i g e n Zustand des Lösungsmittels. Durch Einführung dieser Größe wird aus 81):

$$\pi = \frac{n}{n_0}\left[\frac{s \cdot R\,T}{M_0}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 82).$$

van t' Hoff hat nun gezeigt, daß der osmotische Druck π mit der Dampfdruckerniedrigung $\Delta = d\,P$, die das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt, durch folgende Gleichung zusammenhängt:

$$\pi = \frac{d\,P}{P}\left[\frac{s \cdot R\,T}{M_0}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 83).$$

Der Vergleich von 82) und 83) lehrt, daß

$$\frac{d\,P}{P} = \frac{n}{n_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 84)$$

ist, wobei es für verdünnte Lösungen praktisch ohne Bedeutung ist, ob für den Nenner P der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels oder der Lösung eingesetzt wird.

Man nennt $\frac{d\,P}{P}$ die r e l a t i v e D a m p f d r u c k e r n i e d r i g u n g, und das durch Gl. 84) formulierte Gesetz lautet in Worten:

D i e r e l a t i v e D a m p f d r u c k e r n i e d r i g u n g i s t g l e i c h d e r M o l z a h l n d e s g e l ö s t e n S t o f f e s, d i v i d i e r t d u r c h d i e M o l z a h l n_0 d e s L ö s u n g s m i t t e l s. Den Bruch $\frac{n}{n_0}$ nennen wir Molbruch[1]).

[1]) Streng genommen versteht man unter Molbruch den Quotienten $\frac{n}{n_0 + n}$, der jedoch für verdünnte Lösungen nicht wesentlich unterschieden von dem Werte $\frac{n}{n_0}$ ist.

Dieses Gesetz ist von *Raoult* auf rein empirischem Wege gefunden worden.

Zwischen Dampfdruckerniedrigung $d\,P$ und Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = d\,T$, die ein Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt, besteht nun eine weitere Beziehung, die sich auf die *Clausius*sche Gleichung für die Verdampfungswärme gründet und folgende Gestalt hat:

$$\frac{d\,P}{P} = \frac{d\,T}{T}\left[\frac{w\,.\,M_0}{R'\,T}\right] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 83),$$

worin w die Verdampfungswärme bzw. die Schmelzwärme von 1 g des Lösungsmittels bei der Temperatur T bedeutet. Wenn w in Grammcalorien ausgedrückt wird, so ist

$$R' = 1{\cdot}986 \text{ cal} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 86).$$

Zu Gl. 83) ist zu bemerken, daß sie zwar der Form, aber nicht dem Sinne nach mit der ursprünglichen *Clausius*schen Gleichung identisch ist, wenn $d\,T$ nicht nur die Siedepunktserhöhung, sondern auch die Gefrierpunktserniedrigung darstellen soll.

Nur für die Siedepunktserhöhung ist $d\,T$ gleichzeitig diejenige Temperaturerhöhung, die notwendig ist, um den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels um $d\,P\,mm$ zu erhöhen.

Für den Gefrierpunkt bedeutet dagegen $d\,T$ ausschließlich diejenige Temperaturerniedrigung, durch welche zwischen dem reinen flüssigen und dem gefrorenen Lösungsmittel eine Dampfdruckdifferenz von $d\,P\,mm$ erzielt würde.

Tatsächlich hat sich die Gültigkeit von Gl. 85) für Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung in dem richtig verstandenen Sinne nur auf Umwegen ergeben, ohne unseres Wissens nach bewußt ausgesprochen worden zu sein.

Damit haben wir die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung sowie Molbruch gewonnen. Es ist nunmehr leicht, die eine Größe durch die andere zum Ausdruck zu bringen. Statt umständlicher Ableitung, die der interessierte Leser selbst vornehmen mag, geben wir die gegenseitigen Beziehungen in Tabelle 19 wieder.

Die Darstellung gewinnt an Einfachheit und Symmetrie, wenn wir analog der relativen Dampfdruckerniedrigung $\frac{dP}{P}$ die relative Siedepunktserhöhung $\frac{dT}{T}$ bzw. die relative Gefrierpunktserniedrigung $\frac{dT}{T}$ ins Auge fassen, wobei T die Temperatur in absoluter Zählung bedeutet.

Tabelle 19.

Osmotischer Druck $\pi =$	π	$\frac{n}{n_0} \cdot \left[\frac{s R T}{M_0}\right]$	$\frac{d P}{P} \cdot \left[\frac{s R T}{M_0}\right]$	$\frac{d T}{T} (31406\, w \,.\, s)$
Molbruch . . . . $\frac{n}{n_0} =$ Relative Dampfdruckerniedrigung . . . . . $\frac{d P}{P} =$	$\pi \,.\, \left[\frac{M_0}{s R T}\right]$	$\frac{n}{n_0}$	$\frac{d P}{P}$	$\frac{d T}{T} \cdot \left[\frac{w M_0}{R' T}\right]$
Relative Siedepunktserhöhung . . . . Relative Gefrierpunktserniedrigung . . . . . $\frac{d T}{T} =$	$\frac{\pi}{31406\, w \,.\, s}$	$\frac{n}{n_0} \cdot \left[\frac{R' T}{w M_0}\right]$	$\frac{d P}{P} \cdot \left[\frac{R' T}{w M_0}\right]$	$\frac{d T}{T}$

$R = 62372\ cm^3 \times mm$ Hg/Grad $R' = 1{\cdot}986$ cal/Grad, $R/R' = 31406$.

M_0, n_0 gelten für den Molekularzustand des Lösungsmitteldampfes, s (spezifisches Gewicht) für das flüssige Lösungsmittel.

w Verdampfungswärme bzw. Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel.

Für verdünnte Lösungen ist es wieder belanglos, ob T den Siedepunkt bzw. den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels oder der Lösung bedeutet.

5. Die theoretischen Molargewichtskonstanten, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel.

In der zweiten Reihe von Tabelle 19 setzen wir

$$\frac{n}{n_0} = \frac{g \, . \, M_0}{G \, . \, M}$$

und entwickeln die so erhaltenen Gleichungen nach M; es folgt:

$$M = [s\ R\ T] \frac{g}{\pi \, . \, G} \quad \ldots \ldots \quad 87),$$

$$= [M_0\ P] \frac{g}{d\ P \, . \, G} \quad \ldots \ldots \quad 88),$$

$$= \left[\frac{R'\ T^2}{w}\right] \frac{g}{d\ T \, . \, G} \quad \ldots \ldots \quad 89).$$

Wenn wir nun die auf 1000 g Lösungsmittel bezogene Konstante C nach Tabelle 18 ins Auge fassen und sie analog auch für den osmotischen Druck formulieren, so zeigt der Vergleich die folgenden Beziehungen:

Für den osmotischen Druck π:

$$1000\ C = s\ R\ T \quad \ldots \ldots \quad 90),$$

für die Dampfdruckerniedrigung $\Delta = d\ P$:

$$1000\ C = M_0\ P \quad \ldots \ldots \quad 91),$$

für die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = d\ T$:

$$1000\ C = \frac{R'\ T^2}{w} \quad \ldots \ldots \quad 92).$$

Gl. 92) hat häufig dazu gedient, um aus der empirisch gewonnenen Konstante C eines Lösungsmittels deren Verdampfungswärme bzw. Schmelzwärme w zu ermitteln:

$$w = \frac{R'\ T^2}{1000\ C} \quad \ldots \ldots \quad 93)$$

($R' = 1{\cdot}986$ cal/Grad).

6. Besondere Formen für die molare Siedepunktskonstante C.

a) Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die gleiche Siedepunktserhöhung $d\ T$ eines Lösungsmittels durch Erhöhung des äußeren Druckes von $d\ P\ mm$ bewirkt werden kann, wie durch

Auflösung einer Stoffmenge, die den Dampfdruck des Lösungsmittels um den gleichen Betrag $d\,P$ herabsetzt.

Das durch Lösung erhaltene Verhältnis $\frac{d\,T}{d\,P}$ entspricht also gleichzeitig der Siedepunktserhöhung des reinen Lösungsmittels bei 1 *mm* Drucksteigerung, wie es aus vorhandenen Dampfdruckkurven und Dampfdrucktabellen abgelesen werden kann.

Dies berechtigt uns, das Verhältnis $\frac{d\,T}{d\,P}$ in Gl. 88) einzuführen und $d\,T$ auch als Siedepunktserhöhung infolge Lösung zu betrachten. Wir erhalten

$$M = \left[M_0\,P\left(\frac{d\,T}{d\,P}\right)\right] \cdot \frac{g}{d\,T \cdot G} \quad \ldots \ldots \quad 94).$$

Der Vergleich mit 89) zeigt, daß wir so eine neue Form für die Siedepunktskonstante C gewonnen haben:

$$1000\ \mathrm{C} = \mathrm{M}_0 \cdot \mathrm{P}\left(\frac{\mathrm{d\,T}}{\mathrm{d\,P}}\right) \quad \ldots \ldots \quad 95).$$

Bei Siedeversuchen unter Atmosphärendruck ist P einfach 760 *mm* und $\frac{d\,T}{d\,P}$ die für viele Lösungsmittel bekannte Änderung des Siedepunktes für 1 *mm* Druckunterschied. M_0 ist, wie nochmals betont sei, das Molargewicht des Lösungsmittels im Dampfzustand und entspricht meist mit genügender Genauigkeit dem Formelgewicht, z. B. $H_2O = 18$, $C_2H_5OH = 46$, $C_6H_6 = 78$.

Wo jedoch eine Assoziation im Lösungsmitteldampf stattfindet, wie bei Essigsäure, ist das empirische, aus der Dampfdichte d ermittelte Molargewicht zu setzen: $M_0 = \frac{d \cdot R \cdot T}{p}$.

Für die molare Gefrierpunktskonstante ist eine Gl. 95) entsprechende einfache Formulierung nicht möglich.

b) Bei normalen Flüssigkeiten, d. h. solchen, bei denen in der flüssigen Phase keine Assoziation der einfachen Moleküle angenommen wird, gilt nach *Trouton* angenähert für die Verdampfungswärme:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{w \cdot M_0}{T} = 20{\cdot}6 \\ \text{oder}\quad &\\ &\frac{w \cdot M_0}{R'\,T} = 10{\cdot}37 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 96).$$

Daraus folgt zunächst auf Grund von Tabelle 19 eine einfache Beziehung zwischen Molbruch und relativer Dampfdruckerniedrigung einerseits und relativer Siedepunktserhöhung andrerseits:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n}{n_0} = \frac{d\,P}{P} = 10{\cdot}37\,\frac{d\,T}{T} \\ \text{oder} \qquad \frac{d\,T}{T} = 0{\cdot}0964\,\frac{d\,P}{P} = 0{\cdot}0964\,\frac{n}{n_0} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ 97),$$

in Worten: der Molbruch $\frac{n}{n_0}$ bzw. die relative Dampfdruckerniedrigung beträgt das 10·37fache der relativen Siedepunktserhöhung.

Eine Umstellung von 97) gibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,P}{d\,T} = 10{\cdot}37\,\frac{P}{T} \\ \text{oder} \qquad \frac{P}{T} = 0{\cdot}0964\,\frac{d\,P}{d\,T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ 98),$$

d. h. für normale Flüssigkeiten gilt unter Atmosphärendruck (760 *mm*)

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,P}{d\,T} = \frac{8155}{T} \\ \text{oder} \qquad \frac{d\,T}{d\,P} = \frac{T}{8155} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ 99).$$

Andrerseits folgt aus 98):

$$P\,.\left(\frac{d\,T}{d\,P}\right) = 0{\cdot}0964\,T \quad \ldots\ldots\ldots\ 100)$$

und dieser Ausdruck, in 95) eingesetzt, liefert:

$$\mathbf{1000\,C = 0{\cdot}0964\,M_0\,T} \quad \ldots\ldots\ldots\ 101).$$

c) Für den eben benutzten Ausdruck $P\left(\frac{d\,T}{d\,P}\right)$ hat *Cederberg* eine allgemeinere, auch für anomale Flüssigkeiten gültige Formel unter Benutzung des kritischen Druckes Π und der kritischen Temperatur Θ gefunden, welche lautet

$$P\left(\frac{d\,T}{d\,P}\right) = \frac{0{\cdot}4343\,T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log\frac{\Pi}{P}} \quad \ldots\ldots\ 102)$$

oder für $P = 760$ *mm* $= 1$ Atm.

$$P \frac{d\,T}{d\,P} = \frac{0{\cdot}4343\ T \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \Pi} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad 102\,a),$$

worin Π in Atmosphären auszudrücken ist und die Zahl 0·4343 den Modul der *Brigg*schen Logarithmen darstellt.

Nunmehr erhalten wir aus 95)

$$1000\ \mathrm{C} = \frac{0{\cdot}4343\ \mathrm{M_0\ T} \left(1 - \frac{\mathrm{T}}{\Theta}\right)}{\log \Pi} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \quad 103).$$

Die Gl. 103) hat sich, soweit die kritischen Daten der betreffenden Lösungsmittel sicherstehen, auch für anomale Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol gut bewährt[1]).

Tabelle 20.

Theoretische Molargewichtskonstanten C, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel.

Kolligative Eigenschaft, an der Lösung gemessen	1000 $C =$
1. Osmotischer Druck (π *mm*) . .	$s\,R\,T$
2. Dampfdruckerniedrigung (Δ *mm*)	$M_0\,P$
3. Gefrierpunktserniedrigung (Δ^0)	$\frac{R'\,T^2}{w}$
4. Siedepunktserhöhung (Δ^0) . .	$\frac{R'\,T^2}{w}$
„ (allgemein gültig)	$M_0\,P\left(\frac{d\,T}{d\,P}\right)$
	$\frac{0{\cdot}4343\ M_0\,T\left(1-\frac{T}{\Theta}\right)}{\log \Pi}$
(nur für normale Flüssigkeiten)	$0{\cdot}0964\ M_0\ T$

Θ = Kritische Temperatur des Lösungsmittels in absoluter Zählung.
Π = Kritischer Druck des Lösungsmittels in Atmosphären.
Im übrigen gilt die Zeichenerklärung der Tabelle 19.

[1]) Eine ausführlichere Darstellung dieses Kapitels von *E. Beckmann* und *O. Liesche* befindet sich in Zeitschr. f. physik. Chem. **86**. 337 (1914).

7. Eliminierung der Abweichungen von den Idealgesetzen auf rechnerischem Wege.

a) Verwendung der Mittelwerte.

Die in den vorigen Abschnitten behandelten Formeln gelten streng genommen nur als Idealgesetze für den Grenzfall unendlicher Verdünnung. Denn nur für unendliche Verdünnung durften wir beispielsweise die für die Lösung geltenden Werte P, T, s, denen des Lösungsmittels bei Ableitung der theoretischen Konstante gleichsetzen.

Nur für unendliche Verdünnung gelten auch die Gleichungen der Tabelle 18.

Die praktischen Molargewichtsbestimmungen können aber nicht bei unendlicher Verdünnung oder bei der Konzentration Null des gelösten Stoffes vorgenommen werden, weil dann auch der Wert der kolligativen Eigenschaft Null, d. h. nicht meßbar sein würde.

Im allgemeinen ist jedoch die Annäherung an die Idealgesetze auch bei Konzentrationen noch genügend, die für die praktische Molargewichtsbestimmung in Frage kommen.

Als Beispiel möge eine Bestimmung mit Benzil ($M = 210{\cdot}1$) in 21·07 g siedendem Anilin dienen. Der einfacheren Darstellung halber sind die angewandten Benzilmengen und die Molzahlen auf 1000 g Anilin umgerechnet worden, so daß nach Tabelle 18 gilt, weil $G = 1000$ ist:

$$\left.\begin{aligned} C &= \frac{\Delta}{n} = \frac{M \,.\, \Delta}{g} \\ n &= \frac{g}{M} = \frac{\Delta}{C} \\ M &= \frac{g}{n} = \frac{C \,.\, g}{\Delta} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 104).$$

Tabelle 21 gibt links die Berechnung der molaren Siedepunktskonstante des Anilins mit Hilfe der empirischen Werte von g und Δ sowie des Molargewichtes $M = 210{\cdot}1$. Rechts ist die Rückberechnung des Molargewichtes M' mit Hilfe der empirischen Werte g und Δ sowie der Konstante $C = 3{\cdot}55$ verzeichnet.

Tabelle 21.

Siedepunkt sowie wachsende Mengen von Benzil in Anilin.

Berechnung von C mit Hilfe von $M = 210\cdot1$				Berechnung von M' mit Hilfe von $C = 3\cdot55$	
g Benzil in 1000 g Anilin	Molzahl $n = \frac{g}{210\cdot1}$	Siedepunktserhöhung Δ^0 beobachtet	Konstante $C = \frac{\Delta}{n}$	Molzahl $n' = \frac{\Delta}{C}$	Molargewicht $M' = \frac{g}{n}$
17·50	0·0833	0·297	3·57	0·0837	209·1
33·52	0·1595	0·568	3·56	0·1600	209·5
49·25	0·2344	0·828	3·53	0·2332	211·2
59·17	0·2816	0·998	3·54	0·2811	210·5
		Mittel:	**3·55**	Mittel:	**210·1**

Die berechneten Werte zeigen so geringe und unregelmäßig Abweichungen, daß diese auf Versuchsfehler zurückführbar sin und es erlaubt ist, als Resultat der Serie das arithmetische Mitt einzusetzen.

b) Deutung durch Änderung des Molekularzustande

In anderen Fällen dagegen zeigt die Berechnung der exper mentellen Serien einen deutlichen Gang, im allgemeinen derar daß das Molargewicht mit steigender Konzentration wächst.

Das zweite Kapitel war den so erhaltenen „anomalen" Mola gewichten gewidmet und ihrer Deutung sowie Bewertung mit Hil von chemischen Reaktionen, insbesondere von Assoziation un Dissoziation. Die Berechtigung dieser Deutung wurde durch d Übereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewicht und der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit begründet. E sei nochmals darauf hingewiesen, welche Bedeutung gerad das „anomale Molargewicht" für die Erkennung von Gleic gewichtszuständen und die zeitliche Verfolgung chemischer R aktionen hat.

Um zu den in Kapitel 2 besprochenen Gesetzmäßigkeiten z gelangen, ist es erforderlich, die Konzentrationen auf das Volume der jeweiligen Lösung zu beziehen. Sind g Gramm Substanz i 1000 g Lösungsmittel enthalten und ist s das spezifische Gewic der Lösung, so ist ihr Volumen

$$v = \frac{1000 + g}{s} cm^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 105$$

Das spezifische Gewicht s der jeweiligen Lösung ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht s_0 des reinen Lösungsmittels zu angenähert

$$s = s_0 (1 + \gamma . g) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 106),$$

worin

$$\gamma = \frac{s - s_0}{g . s_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 107)$$

aus dem empirisch bestimmten spezifischen Gewicht s einer einzigen Lösung in dem beobachteten Konzentrationsbereich ermittelt werden kann.

Nennen wir nunmehr g_v die jeweilige Anzahl von Grammen des gelösten Stoffes, die in 1000 cm^3 der Lösung vorhanden sind, so ist

$$g_v = \frac{1000\, g}{v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 108).$$

Wenn wir auf Gl. 75) zurückgreifen und gleichzeitig

$$K = 1000\, C_v \quad \ldots \ldots \ldots \quad 109)$$

setzen, so wird

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \frac{M . \Delta}{g_v} \\ M &= \frac{C_v . g_v}{\Delta} \\ n_v &= \frac{\Delta}{C_v} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 110).$$

C_v ist die auf 1000 cm^3 Lösung bezogene Molargewichtskonstante und steht zu der gewöhnlichen auf 1000 g Lösungsmittel bezogenen Konstante in dem Verhältnis

$$\frac{C_v}{C} = \frac{1}{s_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 111).$$

n_v ist die Molzahl des gelösten Stoffes in 1000 cm^3 Lösung.

Auf der Gl. 110) beruhte die Berechnung von Tabelle 10 nach einer Molargewichtsbestimmung von Acetophenonoxim in gefrierendem Benzol. Die Gleichungen sind dann anzuwenden, wenn gleichmäßige gangartige Zunahme des Molargewichtes durch eine chemische Reaktion gedeutet und mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang gebracht werden soll.

c) Ausgleich durch Volumenkorrektion.

Schon im ersten Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß ein anomales Molargewicht sich nicht immer im Sinne einer chemischen Reaktion deuten läßt, daß manchmal solche Abweichungen von

den idealen Gesetzen bemerkbar werden, die nur durch eine kom plizierterе Gestaltung der Gesetze in der Art der *van der Waals*sche Gleichung kompensiert werden können. Bei Molargewichtsbestim mungen in Lösungen genügt es, wie von *Noyes*[1]) gezeigt, ein Korrektur an dem Volumen der Lösung anzubringen.

Bei Bezug der Gewichtsmenge g_v und der Molzahl n_v au 1000 cm^3 der Lösung ist das Volumen V in Litern, worin sich 1 Mo der gelösten Substanz befindet

$$V = \frac{M}{g_v} = \frac{1}{n_v} = \frac{C_v}{\Delta} \text{ Liter} \quad \ldots\ldots \quad 112$$

Also ist

$$C_v = V \cdot \Delta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 113$$

Die Konstanz von $V \cdot \Delta = C_v$ stellt das ideale Gesetz dar; ei gleichmäßiger Gang von $V \cdot \Delta$ kann nun oft dadurch kompensie werden, daß

$$\left.\begin{aligned} C_v &= (V - b) \cdot \Delta \\ &= \left(\frac{M}{g_v} - b\right) \cdot \Delta \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 114$$

mithin

$$\left.\begin{aligned} M &= g_v \cdot \left(\frac{C_v}{\Delta} + b\right) \\ n_v &= \frac{\Delta}{C_v + b \cdot \Delta} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 115$$

und

gesetzt wird, wobei b als empirische Konstante aus zwei Wert paaren V_1, Δ_1 und V_2, Δ_2 folgendermaßen berechnet werden kann

$$b = \frac{V_2 \Delta_2 - V_1 \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 116$$

Der Erfolg gibt sich dadurch zu erkennen, daß nunmehr

$$C_v = (V - b) \cdot \Delta$$

wirklich annähernd konstant ausfällt und die Rückberechnung d Molargewichtes

$$M = g_v \left(\frac{C_v}{\Delta} + b\right)$$

gleichfalls zu genügender Konstanz führt.

In Tabelle 22 ist ein praktisches Beispiel berechnet.

Man beachte den deutlichen gleichmäßigen Gang in der Spal für $V \cdot \Delta$, dagegen die kleinen, unregelmäßigen Abweichungen der Spalte für $(V - b) \cdot \Delta$ und für das zurückberechnete Mola gewicht M.

---

[1]) *A. D. Noyes*: Zeitschr. f. physik. Chem. 5. 53 (1890).

Die soeben beschriebene Methode kann dazu dienen, die Konstanz eines nach der gewöhnlichen Berechnung unkonstanten Molargewichtes wahrscheinlich zu machen, insofern sich keine Anhaltspunkte für das Auftreten einer chemischen Reaktion bieten.

Eine strenge Entscheidung ist aber nicht immer möglich, da das Rechnungsverfahren bis zu einem gewissen Grade auch Anomalie des Molargewichtes infolge chemischer Reaktion kompensieren kann und man auch mit einer Überdeckung beider Arten von Anomalie rechnen muß.

Die Verhältnisse sind hier um so komplizierter, weil das Korrektionsglied b im Gegensatz zu der entsprechenden Volumkorrektur der *van der Waals*schen Gasgleichung bei Lösungen auch negative Werte annehmen kann. Das wird dadurch verständlich, daß nicht nur eine Wirkung der Moleküle des gelösten Stoffes aufeinander, sondern auch eine Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels in Betracht kommt.

Es möge besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß infolge dieser gegenseitigen Abhängigkeiten die Konstante $C_v = \Delta (V - b)$ ihrem genauen Werte nach erst jeweils aus der betreffenden Versuchsserie herausgerechnet wird und die in den früheren Fällen betonte Unabhängigkeit der Konstanten vom gelösten Stoff hier praktisch nicht mehr streng gilt. Das Verfahren dient deshalb nicht zur Auffindung eines unbekannten Molargewichtes; es legt vielmehr ein bekanntes Molargewicht zugrunde und macht trotz scheinbarer Abweichungen dessen Konstanz wahrscheinlich.

Tabelle 22.

Volumenkorrektion.

Äthylbenzoat ($M = 150$) in gefrierendem Benzol.

	Gramm gelöste Substanz in 1 Liter g_v	Volumen von 1 Mol. Äthylbenzoat in Litern $V = \frac{M}{g_v}$	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung Δ	$\Delta . V$	$V - b$*)	$C_v = \Delta (V - b)$	Rückberechnung $M = g_v (\frac{C_v}{\Delta} \times b)$
1.	29·15	5·145	1·160	5·968	5·058	5·867	150·4
2.	77·12	1·940	3·190	6·189	1·853	5·911	148·9
3.	118·95	1·261	5·020	6·330	1·174	5·893	149·8
4.	161·1	0·9315	6·950	6·474	0·8441	5·866	149·9
					Mittel	C_v = 5·882	M = 149·75

*) $b = \frac{\Delta_4 V_4 - \Delta_1 V_1}{\Delta_4 - \Delta_1} = 0{\cdot}0874.$

Tabelle 23.

Berechnung von Anomalien.

I. Gewicht des gelösten Stoffes, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel.

Ideale Gesetze (unregelmäßige Abweichungen durch Versuchsfehler zu deuten und durch Berechnung des Mittelwertes zu eliminieren)

$$C = \frac{M \cdot \Delta}{g} \quad M = \frac{C \cdot g}{\Delta} \quad n = \frac{\Delta}{C}.$$

Spezifisches Gewicht einer Lösung: $s = s_0 (1 + \gamma \cdot g)$

$$\gamma = \frac{s - s_0}{g \cdot s_0}$$

Volumen einer Lösung: $v = \frac{1000 + g}{s}\ cm^3$.

II. Molargewichtskonstante C_v, Gewicht g_v, Molzahl n_v, bezogen auf 1000 cm^3 Lösung ($v = 1000$).

1. Ideale Gesetze (gangartige Abweichungen durch veränderliches M zu deuten)

$$C_v = \frac{M \cdot \Delta}{g_v} \quad M = \frac{C_v \cdot g_v}{\Delta} \quad n_v = \frac{\Delta}{C_v}.$$

Volumen eines Mols gelöster Substanz:

$$V = \frac{1}{n_v} = \frac{M}{g_v} = \frac{C_v}{\Delta} \text{ Liter.}$$

Also: $C_v = V \cdot \Delta \quad M = g_v \cdot V \quad n = \frac{1}{V}$.

2. Korrigierte Gesetze (für gangartige Abweichungen bei konstantem M)

$$C_v = (V - b) \cdot \Delta \quad M = \left(\frac{C_v}{\Delta} + b\right) \quad n' = \frac{\Delta}{C_v + b \cdot \Delta}$$

wobei $b = \frac{V_2 \cdot \Delta_2 - V_1 \cdot \Delta_1}{\Delta_2 - \Delta_1}$ ist.

8. Eliminierung der Abweichungen durch graphische Extrapolation auf „unendliche Verdünnung".

Wenn es sich, wie meist in der Praxis der Molargewichtsbestimmungen, darum handelt, einen Grenzwert für das Molargewicht einer bestimmten Verbindung zu finden, derart, daß das Molargewicht sich in Übereinstimmung mit den quantitativen analytischen Daten als Atomgewichtssumme darstellen läßt oder auch als ganzzahliges Vielfaches eines gefundenen Minimalgewichtes, können regelmäßige gangartige Abweichungen oft durch graphische Extrapolation auf „unendliche Verdünnung" eliminiert werden.

Dabei ist es theoretisch gleichgültig, ob die Anomalie durch wirkliche Änderung des Molekularzustandes (Assoziation) in konzentrierter Lösung oder durch Abweichung von den idealen Gesetzen hervorgerufen wird.

Aus den Gleichungen des vorigen Abschnittes läßt sich dies ohne weiteres erklärlich machen. Durch Kombination der Gl. 105) bis 111) wird:

$$M = \frac{1000\ C_v \,.\, s \,.\, g}{(1000 + g)\,\Delta} \quad \text{. . . . . 117).}$$

Für unendliche Verdünnung ist $s = s_0$, also $C_v \,.\, s = C$ zu setzen, während im Nenner g (bezogen auf 1000 g Lösungsmittel) gegenüber der 1000 als unendlich klein zu vernachlässigen ist, und wir erhalten in Übereinstimmung mit Gl. 104)

$$M = \frac{C \,.\, g}{\Delta}.$$

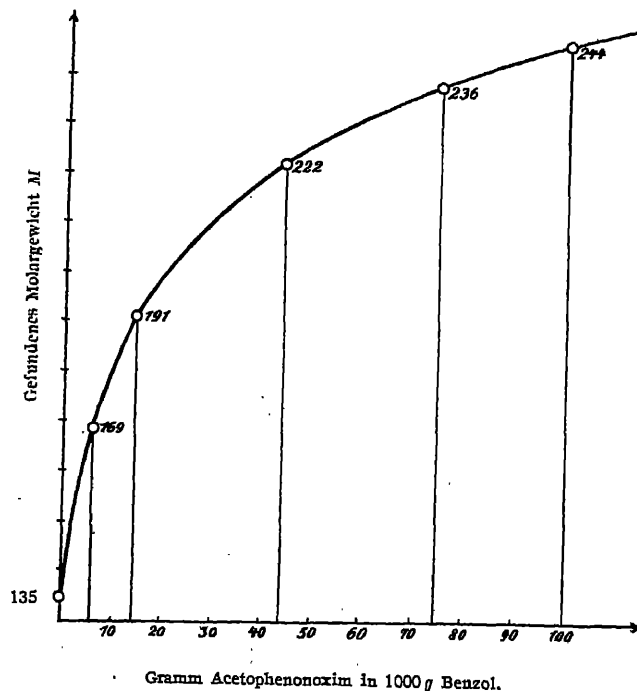
Für die Extrapolation auf unendliche Verdünnung können wir also mit der gewöhnlichen Molargewichtskonstante C (bezogen auf 1000 g Lösungsmittel) rechnen und gelangen damit zu dem gleichen Grenzwert des Molargewichtes bei unendlicher Verdünnung.

Kurve 1 gibt ein Beispiel für den hier zuerst besprochenen und als Assoziation des Acetophenonoxims gedeuteten Fall, der schon in Tabelle 10 behandelt wurde. Die Menge g des gelösten Stoffes und die Molargewichtskonstante $C = 4{\cdot}9$ sind jedoch einfach auf 1000 g Benzol bezogen.

Man erkennt, daß die berechneten Molargewichte eine Kurve ergeben, als deren Anfangspunkt ungezwungen der theoretische Wert $M = 135$ bei unendlicher Verdünnung gesetzt werden kann.

Allerdings ist jede Extrapolation unsicher, um so mehr, je stärker gekrümmt die betreffende Kurve ausfällt. Im vorliegenden Fall würde man ohne Kenntnis des theoretischen Wertes $M = 135$ durch graphische Extrapolation nur zufällig auf genau den gleichen Grenzwert für unendliche Verdünnung stoßen.

Trotzdem ist auch so das Verfahren nicht wertlos. Es zeig daß der angenommene Grenzwert von $M = 135$ (etwa als Minima gewicht aus einer Stickstoffbestimmung des Oxims gewonner sich widerspruchslos einfügt und schließt etwaige Vielfache de Molargewichtes $M = 135$ vollkommen aus.

Das gleiche Ergebnis folgt theoretisch für die scheinbarer durch eine Volumenkorrektion eliminierbaren Abweichungen eine als konstant vorausgesetzten Molargewichtes.

Kurve 1.

In Gl. 115)

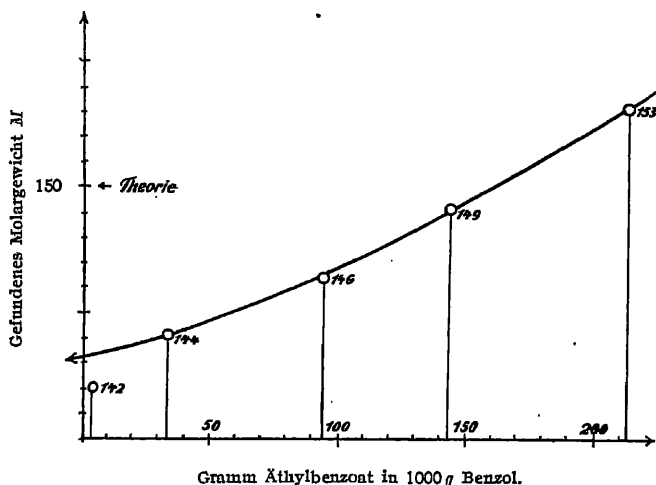
$$M = g_v \left(\frac{C_v}{\Delta} + b \right)$$

wird bei unendlicher Verdünnung Δ unendlich klein, $\frac{C_v}{\Delta}$ also unen lich groß, so daß das Korrektionsglied b dagegen vernachlässi werden kann. Wir erhalten also zunächst

$$M = \frac{C_v \cdot g_v}{\Delta}$$

und weiterhin, ebenso wie oben

$$M = \frac{C \cdot g}{\Delta}.$$

Jedoch ist hier besondere Vorsicht geboten, auf die schon am Ende des vorigen Abschnittes hingewiesen wurde. Insofern eine gegenseitige spezifische Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorliegt, entspricht hier die Konstante C_v und mithin auch C nicht genau dem theoretischen, vom gelösten Stoff unabhängigen Wert; denn C_v wurde ja bei der Berechnung in Tabelle 22 erst ermittelt, um das vorher angenommene Molargewicht $M = 150$ zurückzuberechnen. Tatsächlich fiel C_v mit 5·882 etwas höher aus, als dem Werte $C_v = \frac{C}{s_0} = 5{\cdot}57$ nach *E. Beckmanns*[1]) Be-

Kurve 2.

rechnung entspricht. Deshalb muß der mit $C = 4{\cdot}9$ gewonnene Grenzwert zu niedrig ausfallen.

In Kurve 2 geben wir die Verhältnisse wieder.

Die nach der gewöhnlichen Gleichung $M = \frac{C \cdot g}{\Delta}$ gefundenen Werte des Molargewichtes liegen teilweise u n t e r dem theoretischen Wert 150, der Endwert liegt bei etwa 143, wenn wir den ersten, offenbar fehlerhaften Bestimmungswert 142 vernachlässigen. Im Gegensatz zu Kurvenbild 1 erhalten wir hier eine viel geringere Krümmung, fast Annäherung an eine gerade Linie.

Kurve 2 kann mithin nicht ohne weiteres den theoretischen Wert $M = 150$ plausibel machen. Es kann nur auf die vorhandene Anomalie durch die Gestalt der Kurve und die falsche Lage des Grenzwertes hinweisen.

[1]) *E. Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 736 (1888).

Man wird sich praktisch meist mit diesem Hinweis begnügen und nur in seltenen Fällen zur Demonstrierung der Konstanz des Molargewichtes die umständliche Rechnung der Tabelle 22 durchführen, die zudem noch die Kenntnis des spezifischen Gewichtes von reinem Lösungsmittel und Lösung verlangt.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Kurve 1 mit starker, nach der Abszissenachse konkaver Krümmung und mit der Theorie gut übereinstimmendem Grenzwert weist auf Änderung des Molekularzustandes mit wachsender Konzentration hin (Assoziation).

Kurve 2 mit größerer Annäherung an die Gerade macht bei konstantem Molargewicht eine Abweichung von den idealen Gesetzen wahrscheinlich.

Ein weiteres Beispiel, bei dem jedoch das berechnete Molargewicht mit steigender Konzentration stark abnimmt, wird in Abschnitt 10 dieses Kapitels erläutert werden.

9. Übergang des gelösten Stoffes in die dampfförmige oder die feste Phase.

Im allgemeinen bleibt beim Verdampfen sowie beim Ausfrieren des Lösungsmittels der gelöste Stoff praktisch vollständig im flüssigen Lösungsmittel zurück. Die Grenzflächen, flüssig gasförmig und flüssig fest, wirken wie semipermeable Wände, die für das Lösungsmittel, jedoch nicht für den gelösten Stoff durchlässig sind. Hierauf beruht die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung.

Diese Proportionalität ist jedoch aufgehoben, wenn auch der gelöste Stoff in die Gasphase oder in die feste Phase mit übergeht. Das erstere findet statt, wenn der gelöste Stoff im Vergleich zum Lösungsmittel einen nicht unwesentlichen Dampfdruck aufweist, also flüchtig ist. Der letztere Fall tritt ein, wenn der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel isomorph auskristallisiert, also mit ihm eine feste Lösung bildet.

Jod, gelöst in Benzol, bietet für beide Fälle, für das Sieden und das Gefrieren, ein Beispiel.

Ein einfaches Naturgesetz gestattet uns, auch diese Anomaliefälle rechnerisch gemeinsam zu erfassen. Es ist dies der Verteilungssatz, eine Erweiterung des bekannten *Henry*schen Gesetzes, das wir für unsere Zwecke folgendermaßen formulieren können.

Verteilt sich ein Stoff ohne Änderung seiner Molekulargröße zwischen dem flüssigen und dem dampfförmigen oder zwischen dem flüssigen und dem festen Anteil eines Lösungsmittels, so bleibt

das Teilungsverhältnis unabhängig von der Konzentration in der flüssigen Phase konstant.

Die Wirkung einer solchen Verteilung auf die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung Δ können wir uns nun leicht verständlich machen, wobei jedoch auf eine strengere Ableitung verzichtet werden mag.

Wir beziehen g (Gramm gelöster Substanz) wieder unmittelbar auf 1000 g Lösungsmittel, d. h. wir setzen $G = 1000$ und haben nach Gl. 104) oder Tabelle 23:

$$\Delta_1 = \frac{C \cdot g}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 117)$$

für den normalen Fall.

Wenn jedoch der gelöste Stoff in dem Maße in die dampfförmige oder feste Phase übertritt, daß mit je 1000 g Lösungsmittel g' Gramm des gelösten Stoffes verdampfen oder ausfrieren, kommen für die Siedepunktserhöhung bzw. die Gefrierpunktserniedrigung nur $g - g'$ Gramm zur Wirkung; auf dasselbe läuft es hinaus, wenn wir sagen, daß Δ_1 in Gl. 117) zum Teil durch ein negatives Δ' (also Siedepunkts e r n i e d r i g u n g oder Gefrierpunkts e r h ö h u n g) wieder aufgehoben wird:

$$\Delta' = \frac{C \cdot g'}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 118).$$

Für das wirklich beobachtete Δ folgt

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta' = \frac{C\,(g - g')}{M} \quad \ldots\ldots \quad 119).$$

Wenn wir nunmehr das Teilungsverhältnis

$$\alpha = \frac{g'}{g} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 120)$$

einführen, so wird

$$\Delta = \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{g}}{\mathbf{M}}\,(1 - \alpha) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 121)$$

und

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{g}}{\Delta}\,(1 - \alpha). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 122).$$

Man erkennt, daß im vorliegenden Falle zur Ermittlung des Molargewichtes M die Kenntnis des Teilungsverhältnisses α notwendig ist. Letzteres muß unabhängig von der Siedepunkts-

bestimmung bzw. Gefrierpunktsbestimmung auf experimentellem Wege festgestellt werden[1]).

Besonders zu beachten ist, daß in den Gl. 119), 121), 122) die Größe g praktisch der wirklich angewandten Gesamtmenge der gelösten Substanz (bezogen auf 1000 g Lösungsmittel) entspricht. Denn in dem kleinen Dampfraum des Siedepunktsapparates ist die absolute Menge des darin befindlichen gelösten Stoffes so klein, daß sie gegenüber der Gesamtmenge zu vernachlässigen ist. Dasselbe gilt vom Gefrierpunkt, wenn er im ersten Moment des Ausfrierens beobachtet wird, indem die absolute Menge der festen Phase gegenüber der Gesamtmenge noch nicht in Betracht kommt.

Unter den praktischen Bedingungen der Molargewichtsbestimmung stellt daher g' keine reell vorliegende Größe vor (auch nicht, wenn wir wirklich mit 1000 g Lösungsmittel arbeiten würden), sondern hat die Bedeutung einer virtuellen Größe, die als absolute Konzentrationsänderung der Lösung praktisch unendlich klein bleiben kann und nur durch Bezug auf 1000 g Lösungsmitteldampf oder 1000 g fest abgeschiedenes Lösungsmittel einen endlichen Wert annimmt. Für die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung kommt jedoch der letztere, endliche Wert von g' in Betracht, weil die Wirkung im Verhältnis $\alpha = \frac{g'}{g}$ herabgesetzt wird.

Um falsche Deutungen zu vermeiden, ist es nicht unwichtig, den vorliegenden Fall noch unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten.

Wenn er nämlich nicht von vornherein vermutet, und daher zunächst nicht berücksichtigt wird, so wird man statt der normalen Werte Δ, M

$$\Delta = \frac{C \cdot g}{M} \text{ und } M = \frac{C \cdot g}{\Delta}(1 - \alpha) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 123)$$

den anomalen (zu kleinen) Wert Δ' und den anomalen (zu großen) Wert M' erhalten, nämlich:

$$\Delta' = \frac{C \cdot g}{M}(1 - \alpha) \text{ und } M' = \frac{C \cdot g}{\Delta} \quad . \; . \; . \; . \quad 124).$$

Es könnte folglich im Sinne der früheren Erörterungen (siehe Tabelle 6) eine Assoziationsreaktion innerhalb der Lösung vorgetäuscht werden.

---

[1]) Für die Siedepunktsbestimmung siehe S. 704, für die Gefrierpunktsbestimmung S. 721.

Eine solche ist aber nach dem Gleichgewichtsgesetz unwahrscheinlich, wenn Δ' der Menge g des gelösten Stoffes proportional bleibt, M' also, wenn auch anomal groß, so doch unabhängig von der Konzentration konstant ausfällt. Andrerseits liegt hierin die Voraussetzung für den oben formulierten Verteilungssatz.

Wenn daher an der normalen Größe von M kein Zweifel vorliegt und sie wird doch anomal, aber konstant zu groß (M') gefunden, so ist es möglich, daß wir es mit dem hier besprochenen Fall zu tun haben.

Aus 123) und 124) folgt:

$$1 - \alpha = \frac{\Delta'}{\Delta} = \frac{M}{M'} = \frac{M \cdot \Delta}{C \cdot g} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 125)$$

oder

$$\alpha = \frac{\Delta - \Delta'}{\Delta} = \frac{M' - M}{M'} = 1 - \frac{M \cdot \Delta}{C \cdot g} \quad \ldots \ldots \quad 126).$$

Die Voraussetzung wird dadurch gestützt, daß auch α (im Gegensatz zu dem Assoziationsgrad, Tabelle 6) unabhängig von der Konzentration annähernd konstant ausfällt, dem Verteilungssatz entsprechend. Dann kann α nach Gl. 126) ohne besondere experimentelle Bestimmung ausgewertet werden, und man kann hierauf die normale Größe M nach Gl. 122) rückwärts verifizieren.

Auf alle Fälle ist es aber empfehlenswert, falsche Deutungen wenigstens durch einen qualitativen Destillations- oder Ausfrierversuch auszuschließen und festzustellen, daß der gelöste Stoff wirklich in die Dampfphase oder die feste Phase übergeht.

In Tabelle 24 geben wir die Auswertung einer Siedepunktsserie wieder, die mit einer Lösung von Jod in Benzol ausgeführt wurde, und zwar

a) mit Benutzung des experimentell besonders bestimmten Teilungsverhältnisses $\alpha = \frac{g'}{g}$[1];

b) unter Voraussetzung des normalen Molargewichtes $J_2 = 254 = M$, Auswertung von α aus der Siedepunktsserie selbst und Rückberechnung von M.

---

[1]) *E. Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. **58**. 554 (1907).

Tabelle 24.

Jod in siedendem Benzol.

I. Bestimmung von $\alpha = \frac{g'}{g}$.

g	g'	$\alpha = \frac{g'}{g}$
3·46	0·47	0·136
14·05	1·96	0·140
18·15	2·68	0·148
30·57	4·59	0·150
36·95	5·71	0·155
46·39	6·57	0·142
54·39	7·32	0·135
68·36	9·65	0·141
80·25	11·82	0·147
		Mittelwert $\alpha = 0·144$ $1-\alpha = 0·856$

II. Bestimmung von M mittels $\alpha = 0·144$ und $C = 2·57$.

g	Δ	$M = \frac{C \cdot g}{\Delta}(1-\alpha)$
18·12	0·163	244·6
34·17	0·287	261·9
53·59	0·467	252·4
		Mittelwert $M = 253·0$

III. Bestimmung von α mittels $M = 254$ und $C = 2·57$.

g	Δ	$1-\alpha = \frac{M \cdot \Delta}{C \cdot g}$	Rückberechnung $M = \frac{C \cdot g}{\Delta}(1-\alpha)$
18·12	0·163	0·889	245·7
34·17	0·287	0·830	263·1
53·59	0·467	0·861	253·6
		$1-\alpha = 0·860$ $\alpha = \mathbf{0·140}$	$M = \mathbf{254·1}$

Wir lassen nunmehr die bisherige Voraussetzung der Gleichheit des Molargewichtes in der Lösung und in der abgeschiedenen Phase fallen und nehmen das Molargewicht M' des gelösten Stoffes im Dampfraum oder in der festen Lösung verschieden von M in der flüssigen Lösung an. Dann haben wir analog mit Gl. 117) und 118)

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{C \cdot g}{M} \\ \Delta' &= \frac{C \cdot g'}{M'} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 127).$$

Also wird

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta' = C\left(\frac{g}{M} - \frac{g'}{M'}\right) \quad \ldots\ldots \quad 128)$$

oder wenn wir die Molzahlen

$$\frac{g}{M} = n \text{ und } \frac{g'}{M'} = n' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 129)$$

einführen:

$$\Delta = C\,(n - n') \quad \ldots\ldots\ldots \quad 130).$$

In Gl. 130) — die hier wieder nicht streng abgeleitet, sondern nur verständlich gemacht wurde — haben wir eine allgemeine Form für die durch gelöste Stoffe hervorgerufene Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung gewonnen, aus der wir folgende Konsequenzen ziehen können:

1. Ist $n' < n$, also Δ positiv, haben wir es wirklich mit Siedepunkts e r h ö h u n g und Gefrierpunkts e r n i e d r i g u n g zu tun.

2. Ist $n' > n$, also Δ negativ, so wird der Siedepunkt e r n i e d r i g t, der Gefrierpunkt aber e r h ö h t.

3. Ist $n' = n$, so unterscheidet sich Siedepunkt bzw. Gefrierpunkt der Lösung nicht von dem des reinen Lösungsmittels.

4. Ist $n' = 0$, so gewinnen wir aus Gl. 130) die gewöhnliche Gleichung für normale Fälle (104).

5. Ist $n = 0$, ist also der betreffende Stoff in dem betreffenden Lösungsmittel überhaupt nicht löslich, so wird

$$\Delta = -C\,n' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 131).$$

Gl. 131) kann Verwendung finden, wenn eine Flüssigkeit bei Gegenwart eines flüchtigen, in ihr unlöslichen Stoffes siedet: Wir haben es dann mit einer Siedepunkts e r n i e d r i g u n g zu tun, welche gegebenenfalls dazu benutzt werden kann, um das Molargewicht M' des unlöslichen flüchtigen Stoffes zu bestimmen. Denn nach (131) ist auch

$$\Delta = -\frac{C \, . \, g'}{M'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 132)$$

also

$$M' = -\frac{C \, . \, g'}{\Delta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 133).$$

g' ist die experimentell zu bestimmende Menge des Stoffes, die mit 1000 g der siedenden Flüssigkeit übergeht.

Falls über M' kein Zweifel besteht, kann g' durch eine Siedepunktsbestimmung ermittelt werden, denn

$$g' = \frac{-\Delta \, . \, M'}{C} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 134).$$

Wegen der experimentellen Verwendung der Gl. 130) und ihrer Konsequenzen sowie wegen der Beschränkung, der sie unter-

liegt, muß auf die Literatur[1]) verwiesen werden. Wir haben unsere Betrachtung bis zu dieser allgemeinen Form hauptsächlich deshalb geführt, weil von ihr aus die Einzelfälle sich besonders gut übersehen lassen. Infolgedessen haben wir die Übersichtstabelle 25, von Gl. 130) ausgehend im umgekehrten (deduktiven) Sinne angeordnet wie die vorstehenden Erörterungen.

Durch die Gleichungen

$$g' = -\frac{\Delta M'}{C}\ ;\ g = \frac{\Delta M}{C}\ ;\ g = \frac{\Delta \cdot M}{C(1-\alpha)} \quad \ldots \quad 135$$

weist Tabelle 25 darauf hin, daß bei bekanntem M' bzw. M die Methode der Molargewichtsbestimmung zur Konzentrationsbestimmung des Dampfes bzw. der Lösung dienen kann.

Für Lösungen kann dies dann praktisch wichtig sein, wenn analytische Methoden zur Konzentrationsbestimmung versagen oder umständlicher sind.

Tabelle 25.

Übergang des gelösten Stoffes in die aus der Lösung abgeschieden Phase (Mischdampf, feste Lösung).

Siedepunktserhöhung / Gefrierpunktserniedrigung $\Big\}\ \Delta = C(n - n') = C\left(\frac{g}{M} - \frac{g'}{M'}\right)$

$$\mathbf{n = 0;\ g = 0:}\ \Delta = -C \cdot n' = \frac{-C \cdot g'}{M'}$$

$$M' = -\frac{C \cdot g'}{\Delta}\ ;\ g' = -\frac{\Delta M'}{C}$$

$$\mathbf{n' = 0;\ g' = 0:}\ \Delta = C \cdot n = \frac{C \cdot g}{M}$$

$$M = \frac{C \cdot g}{\Delta};\ g = \frac{\Delta \cdot M}{C}$$

$$\mathbf{M' = M:}\ \Delta = \frac{C}{M}(g - g') = \frac{C \cdot g}{M}(1 - \alpha),$$

wenn $\alpha = \frac{g'}{g}$ konstant ist.

$$M = \frac{C \cdot g}{\Delta}(1 - \alpha);\ g = \frac{\Delta \cdot M}{C(1 - \alpha)}.$$

Die nicht gestrichelten Buchstaben (n, g, M) gelten für den gelösten Stoff in der flüssigen Lösung. Die gestrichelten Buchstaben (n', g', M') gelten für den gelösten Stoff in der abgeschiedenen Phase. Alle genannten Größen beziehen sich auf 1000 g Lösungsmittel in der betreffenden Phase.

[1]) *W. Nernst*: Zeitschr. f. physik. Chem. **8**. 128 (1891); *E. Beckman* und *O. Liesche*: daselbst. **92**. 421 (1917); **98**. 448 (1921).

10. Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.

Wir greifen auf die Grundform der Molargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung zurück ohne sonstige Komplikationen und mit Bezug von n und g auf 1000 g Lösungsmittel, d. h. auf Gl. 104) oder Tabelle 23 (I, oben), und schreiben:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta = C \,.\, n = \dfrac{C \,.\, g}{M} \\ n = \dfrac{\Delta}{C}\,;\; M = \dfrac{C \,.\, g}{\Delta}\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 136).$$

Wir erinnern daran, daß durch Δ primär die Molzahl n bestimmt wird und das Molargewicht $M = \frac{g}{n}$ erst sekundär daraus folgt, d. h. die Molargewichtsbestimmung liefert die Anzahl n der Mole, die eine bestimmte Gewichtsmenge der Substanz in 1000 g Lösungsmittel bildet.

Die Gl. (136) geben aber keine Auskunft darüber, ob die Moleküle in der Lösung frei bestehen, oder mehr oder weniger Lösungsmittel zu einem größeren Molekülkomplexe anlagern. Das aus Gl. 136) berechnete Molargewicht M stellt nur die Molgröße fest, zu welcher der gelöste Stoff sich als solcher, ohne fremde Bestandteile, also auch ohne Lösungsmittel, zerteilt, jedoch in keinem Fall den gesamten Molekülkomplex, der durch etwa hinzutretendes Lösungsmittel entsteht.

Es ist also nicht möglich, auf diese Weise die Additionsverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel in der Lösung nachzuweisen, wie sie für Kristalle in Abschnitt 1 des 1. Kapitels erwähnt wurden.

Vielmehr muß das Problem, soweit es überhaupt praktisch lösbar ist, in folgender Weise angegriffen werden:

Die Beteiligung des Lösungsmittels an der Bildung eines größeren Molekülkomplexes mit dem gelösten Stoff hat zur Folge, daß der Lösung zugunsten des gelösten Stoffes Lösungsmittel entzogen wird. Ist die Menge des entzogenen Lösungsmittels G_1, so erhalten wir statt des normalen Wertes

$$\Delta = C \,.\, n$$

den anomalen, größeren Wert

$$\Delta_1 = \frac{1000\; C \,.\, n}{1000 - G_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 137).$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$G_1 = 1000\,\frac{\Delta_1 - \Delta}{\Delta_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 138).$$

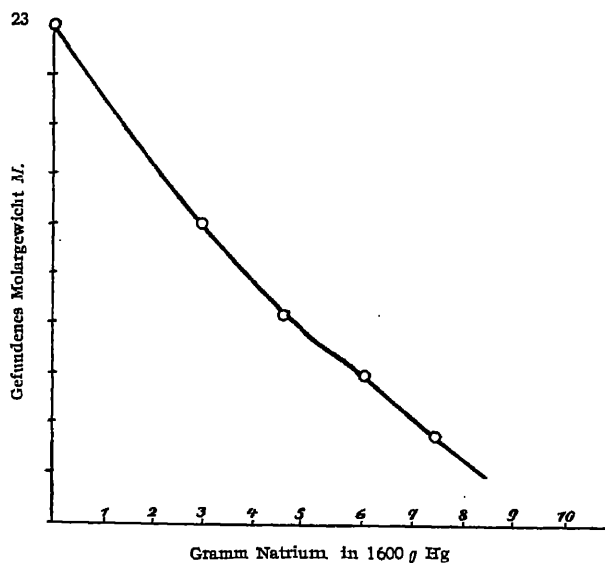
Wenn wir nun $G_1 = n_0 \cdot M_0$, d. h. gleich dem Produkt aus Molzahl und Molargewicht des Lösungsmittels setzen, so wird

$$n_0 = \frac{1000}{M_0} \cdot \frac{\Delta_1 - \Delta}{\Delta_1} \quad \ldots \ldots \ldots \; 139).$$

Andrerseits ist:

$$n = \frac{\Delta}{C}$$

Mithin wird

$$x = \frac{n_0}{n} = \frac{1000\,C}{M_0}\left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta_1}\right) \quad \ldots \ldots \; 140).$$

Kurve 3.

$x = \frac{n_0}{n}$ ist diejenige Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die an ein Molekül des gelösten Stoffes zu einem größeren Molekülkomplex in der Lösung angelagert sind.

Gl. 140) ist allerdings mit Vorsicht zu benutzen. Denn im allgemeinen ist die Differenz $\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta_1}$ so klein, daß sie innerhalb der Versuchsfehler fällt.

Haben wir beispielsweise für eine siedende Benzollösung ($C = 2{\cdot}57$, $M_0 = 78$) ein normales Δ von $0{\cdot}100^0$ zu erwarten, sc

wäre bei Anlagerung eines Moleküls Benzol an ein Molekül des gelösten Stoffes ($x = 1$) nach Gl. 140)

$$\Delta_1 = \frac{2570}{25622} = 0{\cdot}1003^0,$$

also $\Delta_1 - \Delta = 0{\cdot}0003^0$, mithin weniger als die genauesten Messungen erkennen lassen.

Nur in solchen Fällen, in denen die Differenz $\Delta_1 - \Delta$ genügend groß und mit steigender Konzentration so anwachsend ausfällt, daß der Ausdruck $\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta_1}$, mithin x nach Gl. 140) konstant bleibt, kann eine entsprechende Auswertung experimenteller Feststellungen versucht werden.

Aus dem Interessenbereich der organischen Chemie und der Biologie ist uns kein entsprechendes Beispiel bekannt. Da aber ein solches doch einmal wichtig werden kann, wollen wir, um die Art der rechnerischen Behandlung zu zeigen, ein anorganisches Beispiel heranziehen, nämlich die Bildung von Natriumamalgam ($Na\,Hg_6$) in siedendem Quecksilber[1]). Vgl. Tabelle 26.

Tabelle 26.

Bildung von Natriumamalgam ($Na\,Hg_x$) in siedendem Quecksilber ($M_0 = 200$; $C = 11{\cdot}4$).

$$x = \frac{1000\ C}{M_0}\left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta_1}\right); \quad Na = 23{\cdot}0 = M.$$

Gramm Natrium in 1000 g Hg	$\Delta = \frac{C \cdot g}{M}$	Δ_1 beob.	x
2·975	1·47	1·78	6·75
4·665	2·31	3·09	6·23
6·185	3·07	4·42	5·67
7·405	3·67	5·75	5·62
		Mittelwert $x = 6{\cdot}07$ = ca 6.	

Gramm Natrium in 1000 g Hg	Δ_1 beob.	$M = \frac{C \cdot g}{\Delta}$
2·975	1·78	19·0
4·665	3·09	17·2
6·185	4·42	16·0
7·405	5·75	14·7
		Theorie $M = 23{\cdot}0$

[1]) *E. Beckmann* und *O. Liesche*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**. 182 (1914).

Die in Tabelle 26, oben, gegebene Berechnung weist auf die Bildung der Verbindung $NaHg_6$ hin. Unten ist die gewöhnliche Berechnung des Molargewichtes angefügt. Sie gibt mit steigender Konzentration stark abfallende Werte. Nach Kurve 3 schließt sich der theoretische Wert $M = 23 \cdot 0$ als Anfangswert der Kurve gut an.

Kurve 3 ergänzt den 8. Abschnitt dieses Kapitels. Seine Gestalt weist auf die Fälle hin, in denen die hier gezeigte Deutung und Berechnung angebracht erscheinen.

IV. KAPITEL.

(Praktischer Teil.)

Kryoskopische und ebullioskopische Methoden der Molargewichtsbestimmung.

A. Gemeinsame Apparatur.

Die kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden der Molargewichtsbestimmung beruhen auf der Messung von Temperaturdifferenzen, welche Gefrierpunkt bzw. Siedepunkt einer Lösung dem reinen Lösungsmittel gegenüber aufweisen.

Falls der gelöste Stoff nicht mit in die feste Phase beim Gefrieren bzw. nicht mit in die Dampfphase beim Sieden übergeht, so wird sein Molargewicht, wie im theoretischen Teile gezeigt, dargestellt durch die Gleichung:

$$m = \frac{1000\ C \,.\, g}{G \,.\, \Delta},$$

wenn g Gramm des gelösten Stoffes in G Gramm Lösungsmittel vorhanden sind und dabei die Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung von Δ^0 ermittelt wurde. C ist die kryoskopische bzw. ebullioskopische Molargewichtskonstante des betreffenden Lösungsmittels, bezogen auf 1000 g.

Die Analogie der beiden Methoden bedingt eine gewisse Übereinstimmung der praktischen Ausführung und eines Teiles der erforderlichen Apparatur. Das Gemeinsame soll daher der Sonderbeschreibung der einzelnen Methoden vorangestellt werden.

1. Das Thermometer.

a) Das Beckmann-Thermometer.

Die Bestimmung der in Betracht kommenden kleinen Temperaturdifferenzen von einigen Zehntel bis zu höchstens 3° mit dem gleichen Instrument bei den verschiedensten Temperaturen und mit

genügender Genauigkeit durchschnittlich von ein bis einigen Prozenten ist durch das *Beckmann*-Thermometer ermöglicht (Fig. 513). Es stellt ein Differentialthermometer dar, bei dem die absolute Temperatur der Skalenwerte innerhalb weiter Grenzen willkürlich einstellbar ist, dadurch, daß beliebige Mengen von Quecksilber aus dem unteren Quecksilbergefäß abgetrennt, in ein Reservegefäß oberhalb der Skala übergeführt und dadurch für die Temperaturmessung ausgeschaltet werden können.

Je weniger Quecksilber im unteren Gefäß zurückbleibt, desto höher ist die Temperatur, bei der das Ende des Quecksilberfadens auf der Skala des Thermometers einspielt. Die Skala selbst enthält nur 6 bis 12°, welche in je 50 oder 100 Teile geteilt sind, so daß die Genauigkeit der Abschätzung unter Zuhilfenahme einer um das Thermometer geklemmten und daran verschiebbaren Klammerlupe 0·001 bis 0·002° beträgt[1]).

Das Einstellen des Thermometers auf einen bestimmten Temperaturbereich bereitet dem Ungeübten oft Schwierigkeiten, ist aber nach einiger Übung innerhalb längstens fünf Minuten leicht zu erzielen. Es kommt nur darauf an, bei aufrechtem Thermometer durch Heberwirkung genug Quecksilber in das Hauptquecksilbergefäß oder bei umgekehrtem Thermometer genug Quecksilber in das Reservegefäß fließen zu lassen und das Quecksilber im geeigneten Moment an dem Eintritt der Capillare in das Reservegefäß abreißen zu lassen.

Sowohl das etwa nicht von allein eintretende Fließen in beiden Richtungen als auch das Abreißen ist durch einen heftigen Stoß zu erreichen, der so ausgeführt werden muß, daß das Thermometer nicht in Gefahr kommt.

Fig. 513. *Beckmann*-Thermometer (3/8 wirklicher Größe).

Als allgemein anwendbare und sichere Methode, die der Verfasser in Hunderten von Fällen ohne einen Unglücksfall befolgt hat, sei folgende beschrieben:

Man ergreife das Thermometer mit der vollen rechten Hand etwa in der Mitte, und zwar aufrecht oder umgekehrt, je nach der Richtung in der der Stoß ausgeführt werden soll. Dann schlage man im geeigneten Augenblick mit dem rechten Unterarm auf den wagrecht gehaltenen linken Unterarm, wobei die Schlag-

[1]) Fig. 513 zeigt eine Abart des *Beckmann*-Thermometers für sehr hohe Temperaturen. Bei dem Normaltyp fehlt die Erweiterung *B* über dem Hauptquecksilbergefäß *A*.

richtung mit der Thermometerachse parallel bleiben muß. Ma
kann so sehr heftige Stöße ohne jede Gefährdung des Thermometer
ausführen und hat nur dafür zu sorgen, daß man frei steht un
nicht etwa auf einen Tisch oder ein anderes festes Hindernis stößt

Man mache sich mit dem Verhalten seines Thermometers i
der Weise vertraut, daß man das Quecksilber mehrmals in beide
Richtungen fließen läßt, wiederholt abreißt und vereinigt.

Wenn bei senkrechter Stellung ein zu leichtes Abreißen de
Fadens innerhalb der Capillare stattfindet, klammere man da
Thermometer in einer geeigneten schrägen Stellung ein, so da
man ein Fließen ohne Abreißen erreicht.

Wenn bei dem beabsichtigten, durch Stoß erzielten Abreiße
am Eingang des Reservegefäßes daselbst eine Spur Quecksilbe
zurückbleibt, so kann man dieselbe durch nochmaliges vorsichtige
Umkehren oder auch durch Erwärmen in aufrechter Stellung mi
dem Faden vereinigen.

Für die Einstellung auf eine bestimmte Gefrier- oder Siede
temperatur ist zu beachten, daß der Gefrierpunkt eines Lösungs
mittels wegen der zu erwartenden Erniedrigung durch den gelöste
Stoff im oberen Teil der Skala erscheinen muß, umgekehrt de
Siedepunkt wegen der zu erwartenden Erhöhung im unteren Teil

Für die Einstellung auf tiefe Temperaturen braucht man ei
Kältebad, um genügend Quecksilber in dem Hauptgefäß zu sammeln
Für hohe Temperaturen dagegen ist eine Erhitzung nicht not
wendig, da in umgekehrter Thermometerstellung beliebige Queck
silbermengen in das Reservegefäß abfließen.

Wenn man aber die Erhitzung vorzieht, so nehme man ei
Flüssigkeitsbad (Wasser, Paraffin), vermeide jedoch das Ein
bringen des k a l t e n Thermometergefäßes in die schon h e i ß
Flüssigkeit.

Direkt über einer Gasflamme zu erwärmen ist zwar bequem
aber gefährlich und Ungeübten unbedingt abzuraten. Wer e
gefahrlos wagen will, muß das Thermometergefäß in genügende
Entfernung von der Flamme halten und darf die — dem Glas
bläser vertraute — fortgesetzte Drehbewegung nicht vergessen
Wegen der thermischen Nachwirkung ist jede Erwärmung übe
das notwendige Maß hinaus zu vermeiden.

Die Probe, ob die richtige Einstellung erreicht ist, nimmt ma
am besten unter den richtigen Versuchsbedingungen in dem be
treffenden Gefrierpunkts- oder Siedepunktsapparat selbst vo
und korrigiert hierauf die Einstellung nochmals, falls notwendig

Neben der hier beschriebenen einfachen Form des *Beckmann*
Thermometers sind noch besondere Konstruktionen ausgebilde
worden, die das Abreißen am Eingang des Reservegefäßes sichere
gestalten oder durch eine Hilfsskala am Reservegefäß die un

gefähre Einstellung erleichtern sollen. Sie stellen aber eine Verteuerung dar und sind für den einigermaßen Geübten überflüssig. Von ihrer Beschreibung sei daher abgesehen.

Kaliberkorrektur und Gradwert.

Auf den Prüfungsscheinen der von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften *Beckmann*-Thermometer ist für die ganzen Grade der Skala die Kaliberkorrektur folgendermaßen angegeben:

bei 0^0	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0
0	— 0·003	+ 0·005	+ 0·003	+ 0·002	0

d. h. die Ablesungswerte sind an den betreffenden Stellen der Skala um die angegebenen Werte zu vergrößern oder zu verkleinern.

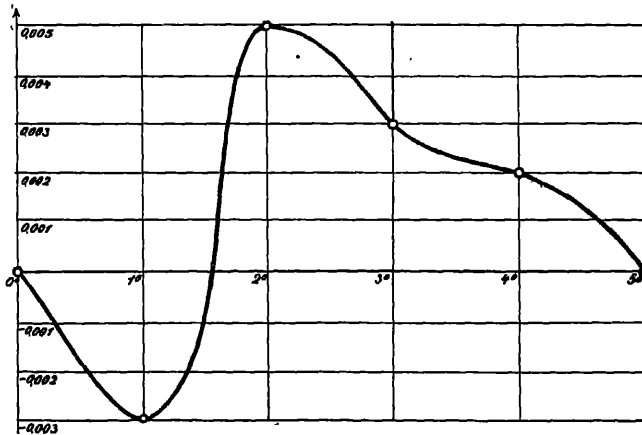



Fig. 514. Kaliberkorrektur.

Die Kaliberkorrektur an zwischenliegenden Skalenstellen ist durch Interpolation, am besten graphisch, zu ermitteln. Man konstruiert für das vorliegende Thermometer eine Kurve der Kaliberkorrekturen nach Fig. 514, welcher man für eine beliebige Ablesung die positive oder negative Kaliberkorrektur entnimmt.

An zweiter Stelle ist der „konstante Gradwertsfehler“ eines *Beckmann*-Thermometers zu berücksichtigen.

Das Skalenintervall von 0 bis 5^0 ergebe bei der Eichung das wirkliche Temperaturintervall von 0 bis $5{\cdot}015^0$. Dann entspricht ein ganzer Grad der Skala $\frac{5{\cdot}015}{5} = 1{\cdot}003$ wirklichen Graden, d. h. eine im wirklichen Temperaturbereich von 0 bis 5^0 an der Thermometerskala abgelesene Temperaturdifferenz ist (nach Berücksichtigung der Kaliberkorrekturen für die einzelnen Ablesungen) mit dem Korrekturfaktor **1·003** zu multiplizieren, um

die wahre Temperaturdifferenz zu erhalten (1 Skalengrad = 1 + 0·003 wirkliche Grade).

Für andere wirkliche Temperaturbereiche ist neben diesem konstanten Gradwertsfehler noch diejenige Abweichung in Rechnung zu ziehen, die durch die verschiedene Einstellung des Thermometers, d. h. durch die verschiedene Füllung des Hauptgefäßes bedingt ist. Je höher die Einstellungstemperatur, desto weniger Quecksilber ist im Hauptgefäß, desto größer der wirkliche Gradwert eines Grades der Skala.

Folgende Tabelle gibt die Gradberechnung für zwei der gebräuchlichsten Glassorten, Jena 16 III und 59 III, wieder, für die Meßbereiche von — 20 bis + 205°. Den aus der Tabelle ermittelten jeweiligen Gradwerten ist die konstante Abweichung zuzuzählen. (Im vorher besprochenen Falle, wo die Abweichung + 0·003 betrug, ist also die Zahl 0·003 zuzuzählen).

Berechnete Gradwerte.

Wenn im Meßbereich 0 bis 5° bei ganz herausragendem Faden 1 Skalengrad = 1° C ist.

Meßbereich ° C	Mittlere Temperatur des herausragenden Faden ° C	Wert eines Skalengrades bei Thermometer aus Jenaer Glas 16 III ° C	Glas 59 III ° C
— 20 bis — 15	0	0·991	0·993
— 10 „ — 5	+ 5	0·996	0·997
0 „ + 5	+ 15	1·000	1·000
+ 10 „ + 15	+ 17	1·005	1·004
+ 20 „ + 25	+ 20	1·009	1·008
+ 30 „ + 35	+ 22	1·013	1·012
+ 40 „ + 45	+ 24	1·017	1·015
+ 50 „ + 55	+ 26	1·021	1·018
+ 60 „ + 65	+ 28	1·025	1·021
+ 70 „ + 75	+ 30	1·028	1·024
+ 80 „ + 85	+ 31	1·032	1·027
+ 90 „ + 95	+ 32	1·035	1·030
+ 100 „ + 105	+ 33	1·038	1·033
+ 110 „ + 115	+ 34	1·041	1·035
+ 120 „ + 125	+ 35	1·044	1·037
+ 130 „ + 135	+ 36	1·046	1·039
+ 140 „ + 145	+ 37	1·048	1·041
+ 150 „ + 155	+ 38	1·050	1·043
+ 160 „ + 165	+ 39	1·052	1·044
+ 170 „ + 175	+ 40	1·054	1·045
+ 180 „ + 185	+ 41	1·056	1·046
+ 190 „ + 195	+ 42	1·057	1·046
+ 200 „ + 205	+ 43	1·058	1·046

Beispiel:

Beckmann-Thermometer aus Jenaer Glas 59 III.

Meßbereich	100—105°
Ablesungen direkt	1·386 2·572
Kaliberkorrektur	— 0·002 + 0·004
Ablesungen korrig.	1·384 2·576
Differenz	1·192
Gradwertsabweichung konstant	+ 0·003
Temperatur-Gradwert laut Tabelle	1·033
Wirklicher Gradwert	1·036
Wirkliche Differenz	1·235

Die im vorhergehenden beschriebenen Korrekturen kommen vorzugsweise für Präzisionsmessungen in Betracht. Sie überschreiten im allgemeinen nicht die mit der Molargewichtsbestimmung verbundenen sonstigen Fehler. Praktisch werden die Fehler am besten dadurch eliminiert, daß man der Molargewichtsbestimmung eine Konstantenbestimmung mit demselben Lösungsmittel und der gleichen Methode sowie mit einem gelösten Stoff voranstellt, über dessen Molargewicht m kein Zweifel besteht und darauf die so ermittelte Konstante

$$C = \frac{m \,.\, G \,.\, \Delta}{1000\, g}$$

benutzt.

b) Das Widerstandsthermometer.

Beckmann-Thermometer sind unterhalb des Gefrierpunktes des Quecksilbers (— 39°) und, da ihre Capillare evakuiert ist, oberhalb etwa 250° nicht mehr brauchbar. An ihre Stelle tritt mit Vorteil ein Platinwiderstandsthermometer, wie in Fig. 515 abgebildet. Der Mantel besteht aus Jenaer Glas oder besser aus Quarz, die Zuführung zu der Platinwicklung aus Gold. Bezugsquelle ist die Firma *W. C. Heraeus*, Hanau.

Der Widerstand des Thermometers beträgt bei 0° genau oder angenähert 25 Ohm (W_0); der Widerstand bei der Temperatur t berechnet sich nach der Gleichung

$$W_t = W_0\,(1 + \alpha\, t - \beta\, t^2)$$

die Größen α und β schwanken etwas mit der Platinsorte und sind für jedes Instrument vom Lieferanten angegeben.

Durch Differenzieren erhält man den Temperaturwert fi
1 Ohm Widerstandsdifferenz

$$\frac{dt}{dW} = \frac{1}{W_0 (\alpha - 2\beta t)}.$$

Fig. 515. Platinwiderstandsthermometer ($^1/_4$ wirklicher Größe).

Die Temperaturmessungen werden also a
Widerstandsmessungen zurückgeführt, was mit Hil
der *Wheatstone*schen Brücke mit großer Genauigk
möglich ist. Wegen geeigneter Schaltung der ele
trischen Apparatur muß auf die Literatur verwies
werden[1]).

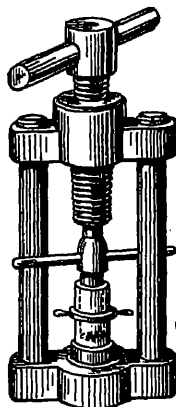



Fig. 516. Pastillenpresse ($^1/_3$ wirklicher Größe).

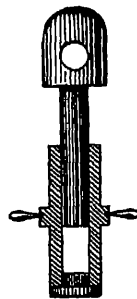



Fig. 517. Die Substanz wird zusammengepreßt.

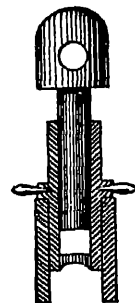



Fig. 518. Die Pastille wird herausgepreßt.

Die **Befestigung** der Thermometer in den Mol
gewichtsbestimmungsapparaten kann durch Ko
stopfen geschehen, die dem Gefrier- bzw. Siede
so gut angepaßt sind, daß ein sicherer Sitz des Th
mometers gewährleistet wird. Besser ist es, für
Befestigung des Thermometers einen Schlifftubus
verwenden, dessen oberer engerer, zylindrischer T
das Thermometer mittels eines schmalen Korkring
einer Fließ- oder Asbestpapierwicklung besser z
trisch festhält. Das Thermometer darf einerseits
Boden des Gefrierrohres oder die Füllschicht des Sieder
bzw. die elektrische Heizspirale des letzteren nicht berüh
sondern muß davon im Abstand von 3 bis 5 *mm* bleiben. And

[1]) *E. Beckmann* und *P. Waentig*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**.
(1910); *E. Beckmann* und *O. Liesche*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**. 31 (19

seits muß das Quecksilbergefäß vollständig unterhalb des Flüssigkeitsspiegels liegen.

2. Das Einbringen der Substanz.

a) Feste Stoffe.

Die sicherste Methode, feste Stoffe ohne jeden Verlust in die Flüssigkeit einzuführen, besteht darin, daß man sie zu Pastillen preßt, soweit nicht größere Kristalle oder Sprengstücke von erstarrten Schmelzen, sondern wie meist Pulver oder feine Kristalle vorliegen.

Zu diesem Zweck ist eine Pastillenpresse ausgebildet worden, deren Gestalt und Handhabung an den Fig. 516, 517, 518 ersichtlich ist. Verschiedene Substanzen lassen sich damit verschieden leicht zu zusammenhängenden Pastillen von etwa 0·1 bis 0·2 *g* pressen. Bei manchen Substanzen bröckeln die Pastillen leicht ab, namentlich, wenn beim Pressen eine allzu große Gewalt angewandt worden war. Man wäge dann die Pastillen auf einem Uhrglas ab und erfasse sie sorgfältig mit der Pinzette; etwa abbröckelnde Stücke werden auf dem Uhrglas zurückgewogen.

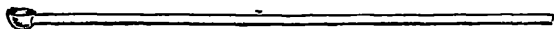



Fig. 519. Glaslöffel zum Einbringen der Substanz.

Substanzen, die nicht in größeren Stücken vorliegen und sich nicht pressen lassen, oder die in Pastillenform allzulangsam löslich sind, müssen als Pulver eingebracht werden.

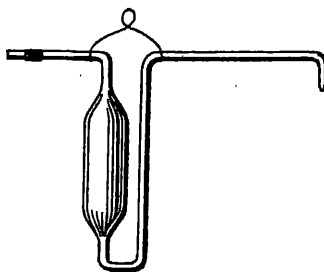
Am einfachsten geschieht dies in langen, schmalen Wägegläschen, die, nach dem Abwägen mit Inhalt zwischen Daumen und Mittelfinger der rechten Hand gehalten, in den Einwurftubus des Apparates eingeführt werden, bis die Öffnung in den senkrechten Teil desselben hineinragt. Durch Klopfen mit dem Zeigefinger gegen den Boden des Röhrchens kann das Hinabgleiten der Substanz vervollständigt werden. Hängenbleibende Teile werden mit dem Röhrchen zurückgewogen.

Sicherer noch gelingt das Einbringen von Pulvern, wenn die verwendeten Wägeröhrchen knieförmig gebogen sind und der offene Schenkel zunächst eingeführt wird, während der geschlossene, die Substanz enthaltende Schenkel nach unten geneigt ist. Durch Umdrehen um die Achse des offenen Schenkels und etwaiges Klopfen gleitet dann das Pulver hinab.

Auch ein langstieliger Glaslöffel kann zum Einbringen von pulverförmiger Substanz dienen (Fig. 519), die sich in einem jedesmal zurückzuwägenden Wägeglas befindet; zur Entleerung wird der Löffel einfach umgedreht.

Wenn bei den geschilderten Methoden Teile der eingebrachten Pulver an den Wandungen hängen bleiben, so ist dies bei der Siedemethode meist belanglos, da sie von den sich kondensierenden Flüssigkeitsdämpfen herabgeholt werden. Ebenso wird der erwähnte Einfüllöffel von den Dämpfen reingewaschen. Auf gleiche Weise kann man auch Teile beseitigen, die etwa im schrägen Einfülltubus hängen geblieben sind. Man führt einen dicken Glasstab ein, läßt Flüssigkeit daran kondensieren und spült mit dem anhängenden Tropfen das Pulver hinunter.

Die Gefriermethode verlangt dagegen, daß von vornherein oder durch schwaches Klopfen das Pulver bis auf zu vernachlässigende Reste in die Flüssigkeit gelangt. Pulver, die sehr leicht haften und sich nicht zu Pastillen pressen lassen, verlangen daher eine besondere Methodik. Man kann sie in einen am besten doppel-

Fig. 520. Platinsiebchen (wirkliche Größe). Fig. 521. Pipette zum Einführen von Flüssigkeiten. Fig. 522. Ventileimer.

wandigen Siebchen (Fig. 520) aus feinem Platindrahtnetz meist so festhalten, daß bei vorsichtigem Einsenken an einem feinen Platindraht durch den oberen, senkrechten Tubus des Apparates nichts verloren geht. Die Siebchen werden mit Inhalt auf einem Uhrglas abgewogen und darauf die etwa zurückgebliebenen Pulverteilchen zurückgewogen.

b) *Flüssigkeiten.*

Für Flüssigkeiten eignet sich meist die der *Sprengel-Ostwald*schen Form nachgebildete Pipette (Fig. 521). Durch vorsichtiges Blasen kann man eine geeignete Anzahl Tropfen aus der in den senkrechten Apparateteil eingeführten Capillarspitze hinuntertropfen lassen. Die Pipette wird dann jeweils zurückgewogen.

Ebenso können graduierte Tropfpipetten mit Hahn Verwendung finden, die entweder durch den Einfülltubus mittels Stopfens oder neben dem Thermometer eingeführt sind und fest

mit dem Apparat in Verbindung bleiben. Mittels des spezifischen Gewichtes ist dann natürlich die Anzahl der Kubikzentimeter in Gramme umzurechnen.

Zähe Flüssigkeiten können in einem Ventileimerchen (Fig. 522) eingebracht werden.

Halbfeste Stoffe lassen sich mittels eines gewogenen Glasrohres ausstechen. Das Glasrohr wird zurückgewogen, oberhalb der Substanz abgeschnitten und das Ende mit Substanz eingeworfen.

3. Konvergenztemperatur und Temperaturbäder.

a) *Konvergenztemperatur.*

Die folgenden Erörterungen beruhen zwar auf theoretischen Erwägungen, die über die richtige Einstellung des Gefrierpunktes einer Lösung angestellt worden sind, und die wesentlichste Bedeutung haben sie für die Kryoskopie. Da jedoch für die Ebullioskopie analoge Bedingungen vorliegen, wenn sie sich auch zahlenmäßig nicht so stark bemerkbar machen, so soll der Gegenstand allein im Hinblick auf die Praxis und in einer Darstellung behandelt werden, die für beide Methoden gilt.

Unter Konvergenztemperatur versteht man die Temperatur, die das Thermometer in der zu untersuchenden Lösung einnehmen würde, wenn bei sonst gleichen Bedingungen des Wärmeaustausches zwischen inneren und äußeren Apparateteilen die Abscheidung einer zweiten Phase, also das Ausfrieren oder Sieden nicht stattfinden würde.

Der beobachtete Gefrierpunkt einer Lösung ist nun von der Konvergenztemperatur einseitig in dem Sinne abhängig, daß eine zu tiefe Konvergenztemperatur den scheinbaren Gefrierpunkt herabzieht. Da aber bei einer zu hohen Konvergenztemperatur ein Ausfrieren nicht stattfinden kann, so ist der beobachtete Gefrierpunkt um so richtiger, je näher die Konvergenztemperatur an ihn herankommt.

Das Sieden kann nur unter ständiger Wärmezufuhr erhalten werden; durch richtiges Regulieren der Wärmezufuhr und der Auslösung der Dampfblasen — wovon später die Rede sein wird — läßt sich die richtige Beobachtung des Siedepunktes von der Konvergenztemperatur weitgehend unabhängig gestalten.

Aber auch hier hat sich eine bestimmte Tendenz der Konvergenztemperatur feststellen lassen, und zwar in den beiden entgegengesetzten Richtungen: Eine allzu tiefe Konvergenztemperatur drückt auch hier den beobachteten Siedepunkt herab, während eine allzu hohe Konvergenztemperatur ihn nach oben treibt.

Daraus geht für Kryoskopie und Ebullioskopie hervor, daß der äußere Wärmeschutz, d. h. das Kühl- oder Wärmebad, in dem der Apparat sich befindet, im idealen Falle so beschaffen sein soll, daß es die zu untersuchende Lösung mit dem Thermometer auf der richtigen Gefrier- bzw. Siedetemperatur zu halten vermag auch wenn kein Ausfrieren oder Sieden stattfindet.

Damit ist der notwendige Hinweis auf die zweckmäßige Temperatur der Kühl- und Wärmebäder bzw. der Schutzmäntel gegeben und die prinzipielle Notwendigkeit, daß sie regulierbar sind.

Für den Gefrierpunkt ist der Einfluß der Konvergenztemperatur von *Nernst* und *Abegg*[1]) theoretisch berechnet worden. Die praktische Auswertung der Theorie läßt sich am besten an einer Zeichnung (Fig. 523) demonstrieren.

Die linke Skala A diene zur Angabe der Temperaturen der untersuchten Lösung, die rechte Skala B zur Angabe der Badtemperaturen; gleiche Temperaturen beider senkrechter Skalen sollen auf derselben Horizontalen liegen.

Unter dem Einfluß der Badtemperatur d nehme die nicht ausfrierende, d. h. unterkühlte Lösung die Konvergenztemperatur c an. Nach Einleitung des Ausfrierens steigt die Temperatur infolge der freiwerdenden Schmelzwärme auf den beobachteten Gefrierpunkt b, der mit einem gewissen Fehler $a\,b$ behaftet ist, d. h. etwas unterhalb des wahren Gefrierpunktes a liegt. Jedoch ist der Fehler $a\,b$ immer klein gegenüber der Temperaturdifferenz $b\,c$ zwischen der Konvergenztemperatur und dem beobachteten Schmelzpunkt. Wenn man also die Temperatur des Kühlbades um die Größe $d\,e = c\,b$ steigert, läßt man, soweit es sich um verhältnismäßig geringe Differenzen von einigen Graden handelt, nunmehr die Konvergenztemperatur b (links) mit dem zuerst beobachteten Gefrierpunkt b zusammenfallen.

Nach Einleitung des Gefrierens wird sich nun ein Gefrierpunkt beobachten lassen, der dem wahren Gefrierpunkt a erheblich näher kommt. Für die meisten Zwecke dürfte mit einer derartigen einmaligen Korrektur des Kühlbades der Zweck erreicht sein. Auch für kryoskopische Präzisionsmessungen genügt es, wenn Konvergenztemperatur und beobachtete Gefrierpunktstemperatur nicht mehr als etwa 0·1° C auseinander liegen. Falls das noch nicht erreicht sein sollte, ist die Badtemperatur nochmals entsprechend, d. h. um den Betrag der noch bestehenden Abweichung zu erhöhen. Natürlich darf aber mit der Konvergenztemperatur der wahre Gefrierpunkt nicht überschritten werden.

Für den Siedepunkt gilt das Entsprechende, soweit bei der Siedemethode regulierbare Bäder verwendet werden. Eine zu

[1]) *Nernst* und *Abegg*: Zeitschr. f. physik. Chem. **15**. 681 (1894).

tiefe Konvergenztemperatur ist auf das richtige Maß heraufzusetzen, eine zu hohe dagegen zu erniedrigen. Da der Einfluß hier, wie gesagt, weniger stark ist, genügt wohl immer ein Mantel, der mit dem betreffenden siedenden Lösungsmittel beschickt ist und durch seine Dämpfe geheizt wird.

b) Für Kryoskopie und Ebullioskopie verwendbare Bäder und ihre Regulierung.

Für einzelne Abarten der Kryoskopie und Ebullioskopie verwendbare Bäder werden gelegentlich der Besprechung der einzelnen Methoden gezeigt werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, sollen hier für beide Methoden verwendbare Bäder und ihre Regulierung besprochen werden. Die Ebullioskopie kommt hierbei nur insoweit in Frage, als das Sieden nicht durch Wärmezufuhr von außen, mittels einer Gasflamme, sondern durch innere elektrische Heizung bewirkt wird, weil nur so der Siedeapparat ebenso wie der Gefrierapparat in ein unten abgeschlossenes Bad gesenkt werden kann.

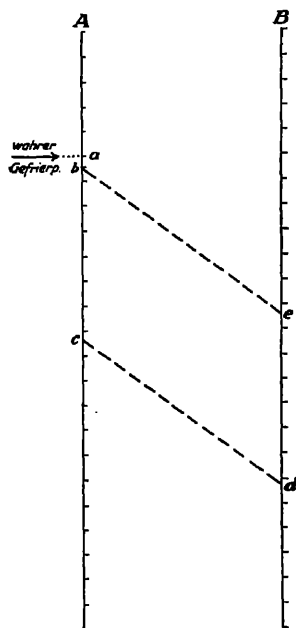
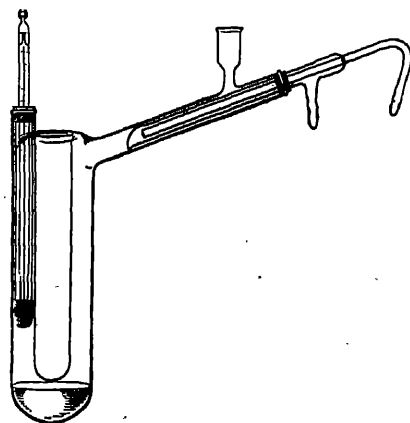



Fig. 523.
Konvergenztemperatur.

Fig. 524.
Siedemantel ($^1/_6$ wirklicher Größe).

1. Siedemantel für höhere Temperaturen und ihre Regulierung mittels Manostaten.

Für Gefrier- und Siedetemperaturen, die über Zimmertemperatur liegen — etwa von 35° C, dem Siedepunkt des Äthyläthers ab — kann der in Fig. 524 gezeigte Siedemantel allgemeine Verwendung finden. Er wird mit einem passend siedenden Lösungsmittelgemisch beschickt, welches durch Heizen von außen in so

lebhaftem Sieden erhalten wird, daß der ganze Mantelraum von den Dämpfen geheizt wird und Kondensation im wesentlichen erst an dem Innenkühler in dem langen seitlichen Ansatzrohr erfolgt. Für niedrig siedende Flüssigkeiten ist auf dem rechten senkrechten Tubus zur Vervollständigung der Kondensation noch ein Intensivkühler anzubringen. Bei sehr hoch siedenden Flüssigkeiten kann dagegen selbst der Innenkühler fortfallen. Der linke Tubus dient zum Einsetzen eines Thermometers und kann eventuell wegbleiben.

Der Molargewichtsapparat (Gefrierpunktsapparat oder Siedepunktsapparat mit elektrischer Innenheizung) wird in den mittleren Hohlraum eingesetzt und gegen dessen Ränder mit Asbest- oder Fließpapier abgedichtet. Der Gesamtaufbau ist aus späteren Abbildungen ersichtlich.

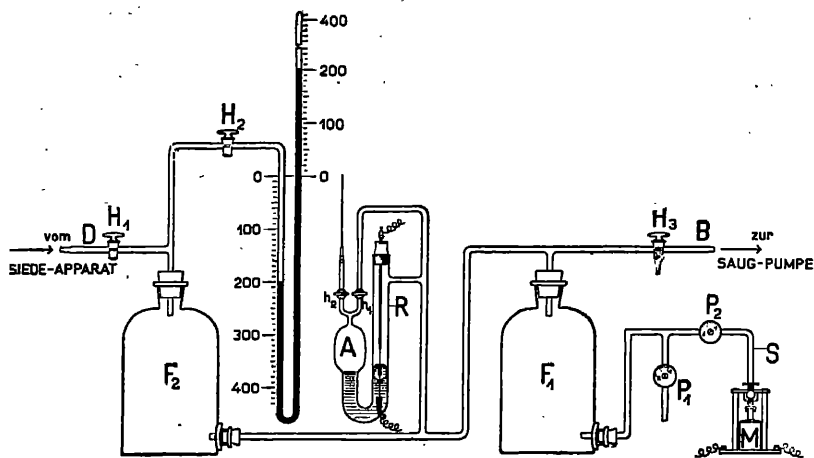



Fig. 525. Manostat für Unterdruck, Schema ($^1/_{14}$ wirklicher Größe).

Der beschriebene Siedemantel eignet sich nicht nur für Wärmebäder von bestimmten konstanten Temperaturen, sondern kann auch — in Verbindung mit dem sogleich zu beschreibenden Manostaten — dazu benutzt werden, die Badetemperatur innerhalb weiterer und engerer Grenzen auf das genaueste zu regulieren und somit für Präzisionsmessungen die erforderliche Konvergenztemperatur im Innern des Molargewichtsbestimmungsapparates einzustellen und zu erhalten.

Der Manostat, mit dem der Siedemantel in diesem Fall luftdicht zu verbinden ist, stellt eine künstliche konstante Atmosphäre zwischen dem gewöhnlichen Atmosphärendruck und etwa 150 *mm* Hg her, unter der das Sieden der Badflüssigkeit stattfindet. Mit dem Siededruck sinkt aber weitgehend auch die Siedetemperatur.

Das Prinzip des Manostaten geht aus der schematischen Fig. 525 hervor. Details mögen der Originalliteratur[1]) entnommen werden und an dieser Stelle möge die folgende kurze Erläuterung genügen:

Das Ende B ist ständig mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Sobald das gewünschte Vakuum überschritten ist, schließt der Schwimmer in dem mit Gaultheriaöl gefüllten Regulator R einen elektrischen Kontakt, wodurch der Elektromagnet M betätigt und das am Ende des Rohres S befindliche Ventil geöffnet wird. Hierdurch sinkt das Vakuum im Apparat, mit ihm der Schwimmer in R; der Strom wird wieder geöffnet, das Ventil am Ende von S geschlossen, und das Spiel beginnt von neuem. Der Apparat arbeitet sehr schnell in aufeinanderfolgenden Takten (mehrere in der Sekunde), so daß das angebaute Barometer einen unveränderten Stand zeigt, zumal die Luftstöße durch die Puffervolumina F_1 und F_2 abgeschwächt werden. Die Hähne P_1 und P_2 dienen zur Regulierung des von der Wasserstrahlpumpe maximal erreichbaren Vakuums und zur Abdrosselung der Luftstöße, die Glashähne h_1 und h_2 zur beliebigen Regulierung des im Apparat sich konstant einstellenden Vakuums in beiden Richtungen. Für genaue Einstellungen taucht der Regulator mit dem Sperrvolumen A zur Konstanthaltung des letzteren in ein Temperaturbad ein (Eiswassergemisch oder fließendes Leitungswasser).

Die Einstellung erfolgt mit einer Genauigkeit von etwa 0·1 *mm* Hg. Ein mit dem Ende D verbundener Siedemantel erlaubt daher eine entsprechende Einstellung der Temperatur auf etwa 0·01° C. Gegenüber anderen Thermoregulatoren bietet die Vorrichtung den Vorteil, daß die Badtemperatur fast augenblicklich um beliebige größere oder kleinere Temperaturintervalle verändert werden kann und sofort konstant einsteht.

In Verbindung mit dem beschriebenen Manostaten, der am sichersten in dem Druckbereich 700 bis 200 *mm* Hg funktioniert, lassen sich die in Betracht kommenden Temperaturbereiche durch folgende Lösungsmittel leicht beherrschen.

Lösungsmittel	
Chloroform, Methylalkohol, Aceton	bis etwa 60°
Äthylalkohol, Benzol	„ „ 70°
Ameisensäure, Wasser	„ „ 90°
Eisessig, Phenol	„ „ 100°

[1]) *E. Beckmann* und *O. Liesche*: Zeitschr. f. physik. Chem. **88**. 13 (1914).

Isoamylalkohol	bis etwa 120°
Brombenzol.	„ „ 150°
Phenol, Nitrobenzol, Anilin	„ „ 170°

Bei sorgfältiger Einstellung jedoch funktioniert der Manosta noch wenige Zentimeter unterhalb Atmosphärendruck, so daß man die normalen Siedepunkte der betreffenden Lösungsmitte fast erreicht.

* * *

Eine praktisch ähnliche Wirkung wie ein bestimmt einstellbares Temperaturbad hat ein Wärmeschutzmantel mit sehr geringem Wärmeleitungsvermögen, also ein *Dewar*sches Gefäß, in welches der Molargewichtsapparat wieder mit guter Randdichtung eingesetzt wird. Man kann auf diese Weise Schmelzen (Lösungen) so langsam abkühlen, daß während der Beobachtungszeit des Gefrierpunktes die Konvergenztemperatur nicht wesentlich sinkt. Besonders geeignet aber ist ein *Dewar*sches Gefäß als Wärmeschutz für Siedeapparate mit elektrischer Innenheizung bei Siedepunkten bis zu etwa 100° C. Da beim richtigen Sieden ständig Wärme zugeführt wird, ohne daß Überhitzung stattfindet, die Wärme aber nur äußerst langsam nach außen abgegeben wird, sind hierdurch ganz ähnliche Bedingungen geschaffen, wie bei Anwendung eines Siedemantels.

II. Bäder für tiefe Temperaturen.

Für tiefe Temperaturen bietet gleichfalls das *Dewar*sche Gefäß das geeignetste Schutzmittel gegen die Außentemperatur. Man verwendet jedoch in diesem Falle ein breiteres Gefäß zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit, während der Molargewichtsbestimmungsapparat gegen eine zu schroffe Einwirkung durch einen Luftmantel aus Glas geschützt ist.

Fig. 526 zeigt die Anordnung für einen Siedeapparat mit elektrischer Innenheizung; in gleicher Weise ist natürlich auch ein Gefrierapparat einsetzbar.

Bis zu etwa — 70° dient als Kühlflüssigkeit Äthyläther, in welchen nach Bedarf fester Kohlensäureschnee eingeworfen wird. Zur Messung der Badtemperatur muß unterhalb — 39° statt des Quecksilberthermometers ein Pentanthermometer benutzt werden, während im Molargewichtsapparat selbst mit Vorteil das *Beckmann*-Thermometer durch das beschriebene elektrische Widerstandsthermometer ersetzt wird.

Bei noch tieferen Temperaturen wählt man als Kühlflüssigkeit Petroläther, dessen Abkühlung durch eine Glasrohrschlange erfolgt, durch welche flüssige Luft in kleinen Quanten hindurchgetrieben wird. Fig. 527 zeigt die Vorrichtung, die eine recht genaue Regulierung der Temperatur innerhalb 1° C gestattet. Ein

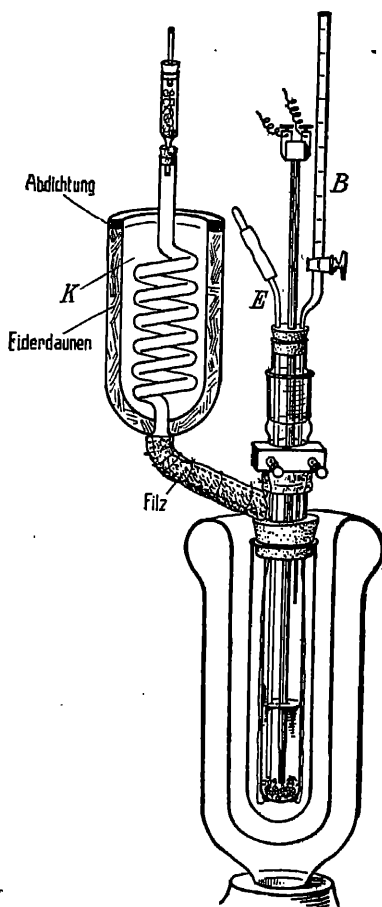



Fig. 526. *Dewar*sches Gefäß als Kühlbad (1/5 wirklicher Größe).

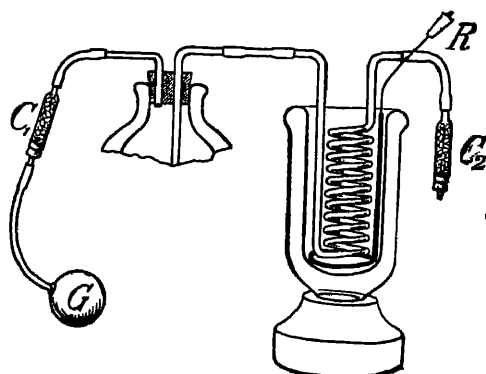



Fig. 527. Kühlung mit flüssiger Luft (1/7 wirklicher Größe).

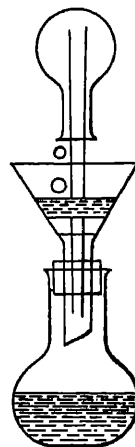



Fig. 528. *Abegg*sches Ausdämpfverfahren.

Handrührer *R* (der auch bei der Vorrichtung Fig. 526 vorteilhaft anzubringen ist) bewirkt gleichmäßige Wärmeverteilung.

Bei Fig. 526 sei noch darauf hingewiesen, wie der Rückfluß in dem Schlangenkühler des Siedeapparates durch ein ähnlich geschütztes Kühlbad (mit Eiderdaunen oder Hasenhaaren als Zwischenschicht) gewährleistet wird. Man verwendet hier die gleichen Kühlmittel bei entsprechend niedriger Temperatur.

Übrigens ist es glastechnisch auch möglich und für sehr tiefe Temperaturen mit Erfolg angewandt worden, das Rückfluß-schlangenrohr mit einem *Dewar*schen Gefäß so zusammenzuschmelzen, daß es die beiden Böden des *Dewar*schen Gefäßes durchsetzt.

4. Beiden Methoden gemeinsame Vorarbeiten.

Der Apparat ist vor dem Zusammensetzen auf das sorgfältigste zu reinigen und zu trocknen, auch wenn Wasser als Lösungsmittel angewandt wird. Als vorteilhafteste Methode, um Glasgefäße für physikalische Messungen zu reinigen, sei das *Abegg*sche Ausdämpfverfahren genannt, das durch Fig. 528 hinreichend charakterisiert sein dürfte. Das Wasser des unteren Gefäßes ist im starken Sieden zu erhalten, so daß das über das Glasrohr gestülpte Gefäß intensiv von Wasserdämpfen ausgespült wird. Meist gelingt es, das 100° C warme Gefäß binnen einigen Sekunden dadurch zu trocknen, daß man es mit einem Tuche umfaßt, von dem Ausdämpfapparat rasch abhebt und sofort über ein mit der Wasserstrahlpumpe verbundenes Glasrohr stülpt. Andrenfalls sind die Apparate im Trockenschrank etwas oberhalb 100° C zu trocknen. Das nachträgliche Aussaugen des heiß aus dem Trockenschrank entnommenen Apparates ist auch hier nie zu vergessen. Bei der letzten Reinigung von Glasgefäßen vermeide man Alkohol und Äther, nicht nur wegen der Kostspieligkeit, sondern weil man damit die Gefäße leicht wieder verunreinigt. Das geschilderte Verfahren führt ebenso schnell zum Ziele.

Einer gleich sorgfältigen Reinigung ist das Lösungsmittel zu unterziehen. Auf die Trocknung nicht wässeriger Lösungsmittel ist besonders zu achten, da feuchte Lösungsmittel oft große Abweichungen der erhaltenen Werte zeigen. Am sichersten ist es, aus einem größeren Vorrat eine kleine Fraktion unter Luftabschluß unmittelbar in den Apparat hineinzudestillieren.

Das Abwägen der Apparate auf der Wage geschieht nach Aufhängen an einer zwischen Apparatehals und Einwurftubus befestigten Drahtschlinge. Etwa verwendete Korkstopfen, auch solche, welche nur zum vorübergehenden Verschluß während der Wägung dienen, sind vorher bei 100° zu trocknen und im Exsiccator während des Nichtgebrauches aufzubewahren.

Für das Abwägen des Lösungsmittels genügt eine gute Tarierwage mit 0·1 bis 0·01 *g* Empfindlichkeit.

Der Apparat muß so viel Lösungsmittel enthalten, daß der Flüssigkeitsspiegel mindestens 1 bis 2 *mm* über dem eingetauchten Thermometergefäß steht, desgleichen über einem etwaigen erweiterten Ansatz des Gefäßes, den manche Thermometerkonstruktionen aufweisen.

Schließlich ist auch der gelösten Substanz die gleiche Sorgfalt zu widmen. Man untersuche nur Substanzen, die durch bekannte Verfahren (Kristallisieren, Destillieren, Trocknen) möglichst einheitlich und rein dargestellt worden sind. Luftempfindliche und hygroskopische Substanzen können in einer indifferenten, trockenen Gasatmosphäre unter Benutzung des in Fig. 529 gezeigten Wägeröhrchens in Stücken oder in Pastillenform abgewogen werden, Pulver in geschlossenen Wägeröhren.

Das Abwägen der untersuchten Substanz geschieht auf der analytischen Wage mit der von dieser zugelassenen Genauigkeit von 0·0001 bis 0·001 *g*.

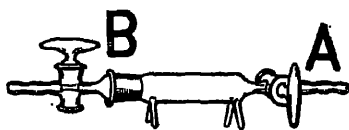



Fig. 529. Wägeröhrchen für luftempfindliche Substanzen (1/3 wirklicher Größe).

5. Die Auswertung der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen.

Die Berechnung des Molargewichtes

$$m = \frac{1000\ C\ .\ g}{G\ .\ \Delta}$$

oder der Molargewichtskonstante

$$C = \frac{M\ .\ G\ .\ \Delta}{1000\ g}$$

erfolgt entweder unter Einsetzung der einzelnen Werte von g und der dazugehörigen Werte von Δ oder in der Weise, daß für g der Reihe nach

$$g_1,\ g_1 + g_2,\ g_1 + g_2 + g_3,\ g_1 + g_2 + g_3 + g_4$$

und entsprechend für Δ

$$\Delta_1,\ \Delta_1 + \Delta_2,\ \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3,\ \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$$

gesetzt wird, wenn mit g_1, g_2, g_3, g_4 bzw. Δ_1, Δ_2, Δ_3, Δ_4 die Einzelwerte bezeichnet werden. Im letzteren Falle wird also sowohl für die gelöste Substanz als auch für die Temperaturänderung das reine Lösungsmittel als Ausgangspunkt genommen.

Aus dem theoretischen Teil dürfte zur Genüge klar geworden sein, daß nur diese Art der Berechnung, d. h. die Beziehung auf das reine Lösungsmittel, als rationell bezeichnet werden darf, weil nur hierdurch quantitative Schlüsse auf den Grad einer etwaigen Assoziation oder Dissoziation möglich sind. Auch die besprochene Extrapolation auf unendliche Verdünnung verliert sonst ihre einfache Bedeutung.

Die Einzelberechnung hat nur dann einen praktischen Wert, wenn wegen experimenteller Schwierigkeiten große Unregelmäßigkeiten auftreten und die Fehlergröße der einzelnen Bestimmungen einer Serie beurteilt werden soll.

Da sowohl bei der Kryoskopie als auch öfter bei der Ebullioskopie eine Anomalie bei dem Sprung von dem reinen Lösungsmittel zu der ersten angewandten Lösungskonzentration eintritt, pflegt man diese Anomalie wohl auch dadurch zu eliminieren, daß man nicht das reine Lösungsmittel, sondern die Lösung mit der ersten Konzentration g_1 als Ausgangspunkt nimmt, d. h. in obigen Reihen g_1 und Δ_1 fortläßt bzw. gleich Null setzt. Falls in dem weiteren untersuchten Konzentrationsbereich eine Assoziation nicht eintritt, erhält man dann, unabhängig von der anfänglichen Anomalie konstantere Werte. An Stelle der Extrapolation auf unendliche Verdünnung hat dann der Mittelwert zu treten.

Wenn der gelöste Stoff mit in die feste Phase oder die Dampfphase übertritt, so gilt die folgende korrigierte Gleichung

$$m = \frac{1000\, C\, g\, (1 - \alpha)}{\Delta \,.\, G},$$

wobei α den Teilungskoeffizienten darstellt, wie im theoretischen Teile ausführlicher erörtert wurde. Die experimentelle Bestimmung von α wird bei der Kryoskopie und der Ebullioskopie gesondert behandelt werden.

Ehe man voreilige Schlüsse auf vorhandene Anomalien zieht, überzeuge man sich, namentlich bei kryoskopischen Versuchen, daß man die Grenze der Löslichkeit der Substanz in dem Lösungsmittel nicht überschritten hat. Man gehe also mit der Konzentration nicht so weit, daß ein erneuter Zusatz von Substanz keine weitere Veränderung des Gefrierpunktes oder des Siedepunktes hervorruft.

Bei Substanzen mit zweifelsfreiem Molargewicht m kann umgekehrt, wenn sie im Lösungsmittel nur wenig löslich sind, die maximal erreichte Erniedrigung oder Erhöhung zur Berechnung der Löslichkeit dienen:

$$g = \frac{m \,.\, \Delta \,.\, G}{1000\, C}.$$

B. Die kryoskopische Methode der Molargewichtsbestimmung.

1. Apparatur.

Das Gefriergefäß ist, wie aus Fig. 530 und 531 ersichtlich, ein einfaches Glasrohr mit seitlichem Tubus. Die Länge des Rohres ohne Stopfen beträgt beim Normaltyp 200 *mm*, die innere

Weite des Rohres 24 *mm*. Für Apparate mit den oben beschriebenen Siedemänteln wird zweckmäßig eine etwas längere Form gewählt.

Der Boden des Gefriergefäßes sei flach oder nur ganz schwach gewölbt; der seitliche Tubus sei so steil, daß feste Substanzen, wie gepreßte Pastillen, leicht hinabgleiten.

Fig. 530. Mechan. Rührer u. Gefrierrohr ($^1/_2$ wirklicher Größe).

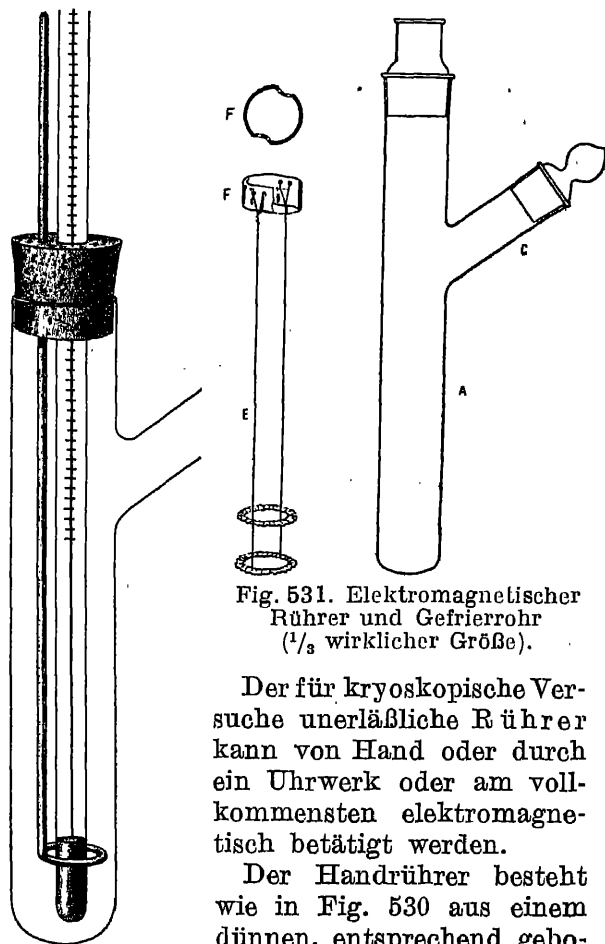



Fig. 531. Elektromagnetischer Rührer und Gefrierrohr ($^1/_3$ wirklicher Größe).

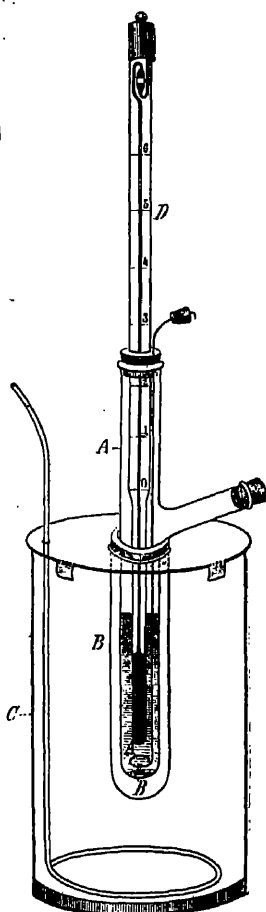



Fig. 532. Einfacher Gefrierapparat für Handrührung.

Der für kryoskopische Versuche unerläßliche Rührer kann von Hand oder durch ein Uhrwerk oder am vollkommensten elektromagnetisch betätigt werden.

Der Handrührer besteht wie in Fig. 530 aus einem dünnen, entsprechend gebogenen Glasstab oder wie in Fig. 532 aus Platindraht, der gegebenenfalls durch Nickeldraht oder *Krupp*schen V 2 A-Stahldraht ersetzt werden kann. Die Einführung in das Gefriergefäß geschieht durch ein neben dem Thermometer befestigtes Glasrohr, welches so eng ist, daß es eben noch ein freies Fallen des Rührers gestattet.

Um bei Versuchen mit hygroskopischen Substanzen da Gefrierrohr luftdicht von außen abzuschließen, kann der Rühre mittels Quecksilberverschluß eingeführt werden, wie Fig. 533 zeig

Die Betätigung des mechanischen Rührers durch ein Uhrwer wird durch Fig. 534 erläutert. Seitliche Verstellung an dem Heb reguliert die Hubhöhe, Längenverstellung des Uhrpendels regulie die Hubzeiten.

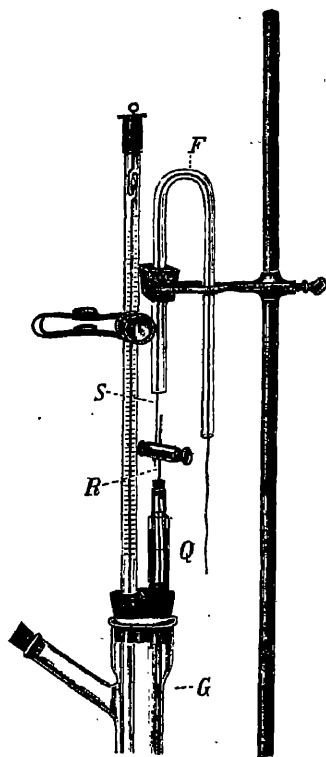



Fig. 533. Mechanischer Rührer mit Quecksilberverschluß ($^1/_6$ wirklicher Größe).

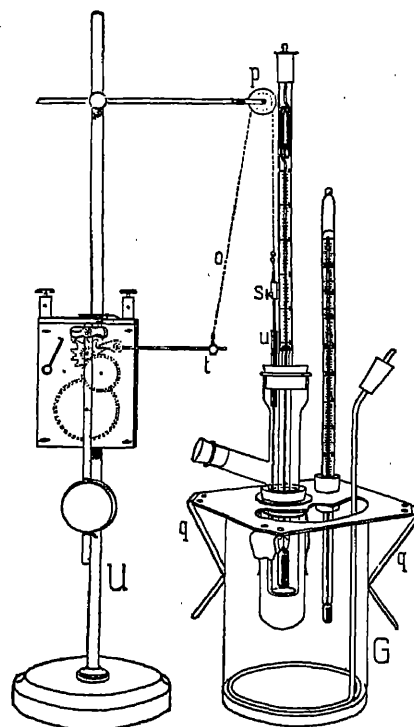



Fig. 534. Gefrierapparat für mechanisches Rühren ($^1/_6$ wirklicher Größe).

Die vollkommenste Rührmethode ist die elektromagnetisch Sie gestattet, wie aus Fig. 531 und aus der Gesamtanordnu Fig. 535 ersichtlich, absoluten Abschluß des Gefrierrohres dur Glasschliffe.

Der Rührer selbst besteht aus zwei Ringen aus gewellte Platinblech, die im Abstand von 20 *mm* durch angeschweißt etwa 0·6 *mm* starke Platindrähte zusammengehalten werden. A oberen Ende tragen diese Drähte einen zylindrischen Ring, desse

Kern aus weichem Eisen besteht und der entweder mit Platinblech ummantelt oder mit Emaille überzogen ist[1]).

Der Elektromagnet, dessen Konstruktion aus Fig. 536 hervorgeht, wird unter Zwischenschaltung einer dünnen Filzschicht durch Zusammenschrauben an dem Gefrierrohr oberhalb des Tubus befestigt. Seine Dimensionen und Drahtwicklung sind so gewählt, daß der Rührer bei 4 Volt Stromspannung und mit nur mäßiger Erwärmung des Elektromagneten betätigt wird. Nötigenfalls ist ein Widerstand einzuschalten.

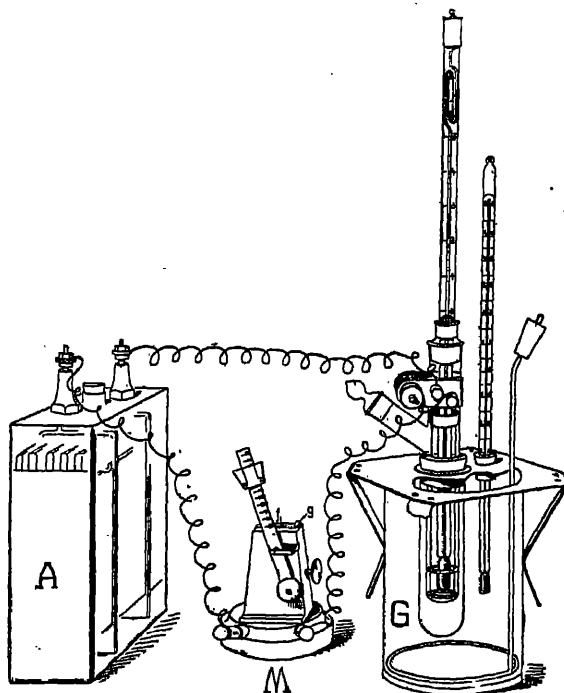



Fig. 535. Gefrierapparat mit elektromagnetischem Rührer ($^1/_6$ wirklicher Größe).

Die gegenseitige Lage des äußeren Elektromagneten und des inneren Rührers muß ein sicheres Anziehen bei Stromschluß und eine genügende Hubhöhe gestatten. Wenn die Länge des Gefrierrohres vom Normaltyp abweicht, ist auch der Rührer entsprechend länger zu wählen.

Wenn das Platin des Rührers durch ein billigeres Material ersetzt werden soll, so kann man die Rührerkonstruktion durch entsprechende Gestaltung zusammengeschmolzener sehr dünner

---

[1]) Die Platinteile liefert die Firma *Heraeus* (Hanau), die emaillierten Eisenringe sind von *Hackenbeck & March* (Berlin) zu beziehen.

Glasstäbe nachahmen und den emaillierten Eisenring daran i passender Weise, etwa durch Anbinden mit dünnem Platindrah befestigen. Ein solcher Rührer ist natürlich sehr zerbrechlich, ha sich aber doch bei nötiger Vorsicht als brauchbar erwiesen[1]).

Die regelmäßige Unterbrechung des Stromes kann auf ver schiedene Weise geschehen. Am einfachsten ist es, einen Kontak durch ein Metronom betätigen zu lassen. Von den verschiedene möglichen Ausführungsarten sei auf diejenige der Fig. 535 auf merksam gemacht. Durch eine Öffnung im Deckel des Metronom ist ein mit der Feder *f* verbundener Stift hindurchgeführt, welche vom Exzenter der Pendelachse auf und nieder bewegt wird un hierdurch den Kontakt *g* abwechselnd öffnet und schließt.

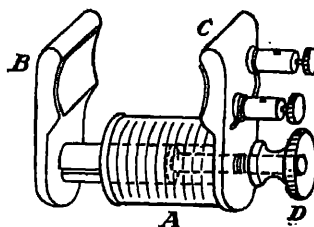



Fig. 536. Elektromagnet (1/2 wirklicher Größe).

Die käuflichen Metronome haben den Nachteil einer verhältnis mäßig kurzen Gangzeit von 20 bis 40 Minuten, so daß es leich vorkommen kann, daß der Rührer gerade im kritischen Augenblic einer Temperaturablesung aussetzt. Fig. 537 zeigt ein vervoll kommnetes Metronom mit zweistündiger Gangzeit, bei dem auc die Kontaktstelle eine Verbesserung aufweist. Die vom Uhrwer bewegte Feder *a* trägt eine um ihren Mittelpunkt drehbare, mi Platin belegte runde Metallscheibe. Durch eine kleine Drehun wird bewirkt, daß eine verschmutzte Kontaktstelle durch ein neue ersetzt werden kann. Der gegenüberstehende, gleichfall verstellbare Kontaktstift trägt eine Platinspitze.

Die beschriebenen Unterbrecher haben immerhin den Nachtei des nach langem Gebrauch nicht mehr absolut zuverlässige offenen Kontaktes und der Abhängigkeit von dem Gang eine Uhrwerkes.

Beide Nachteile können umgangen werden durch eine vo dem Stromkreis selbst betätigte Quecksilberwippe, deren Queck silberplatinkontakte sich in einem geschlossenen Glas- oder Quarz rohr befinden. Auch hier liegen verschiedene Konstruktions

[1]) Es wäre zu versuchen, ob die magnetischen Eigenschaften des V2A Stahles in Verbindung mit dem emaillierten Eisenring einen für die meiste Fälle vollwertigen Ersatz des teuren Platinrührers gestatten.

möglichkeiten vor; eine derselben ist in Fig. 538 gezeigt; sie hat sich bereits jahrelang bewährt.

Für die beschriebenen Rührer jeder Art ist die zweckmäßige Rührgeschwindigkeit etwa 1 Hub pro Sekunde. Die Hubhöhe ist so einzustellen, daß sie zwar möglichst groß ist, daß jedoch der obere Rührring in höchster Stellung noch knapp nuterhalb der Flüssigkeitsoberfläche bleibt, was auch durch entsprechende Füllung des Apparates zu erreichen ist.

Fig. 537. Metronomunterbrecher, 2 Stunden Gangzeit ($^1/_3$ wirklicher Größe).

Natürlich muß zwischen Thermometer und Gefrierrohrwand allseitig genügender Zwischenraum bleiben, um ein ungehemmtes Auf- und Abwärtsgleiten des Rührers zu ermöglichen. Bei Anschaffung einer neuen Apparatur ist darauf zu achten, daß alle Teile durch richtige Dimensionierung einander angepaßt sind.

Kühlbäder für hohe und tiefe Temperaturen, wie sie auch für ebullioskopische Zwecke dienen können, wurden bereits oben beschrieben. Hier folgt noch die Darstellung des einfachsten, häufigst gebrauchten Kühlbades für Temperaturen, die nicht allzuweit oberhalb und unterhalb 0° C liegen und deren Anordnung in den vorigen Figuren schon wiederholt enthalten war.

Fig. 538. Elektromagnetische Quecksilberwippe.

Als allgemeine Regel gilt, daß das Gefriergefäß niemals unmittelbar in ein flüssiges Kühlmittel eingetaucht, sondern durch Einsetzen in ein etwas weiteres Glasrohr bei guter Randdichtung von einem Luftmantel umgeben wird.

Nur das so mit Luftmantel versehene Gefriergefäß befindet sich mit seinem unteren Teile in einem das Kühlmittel enthaltenden Batterieglas (oder Filtrierstutzen) und wird darin durch einen Blechaufsatz festgehalten. Dieser Aufsatz trägt auch das Badthermometer und hat außerdem einen längeren Schlitz zum Einwurf von Eis oder Salzen und zur zeitweiligen Betätigung eines Handrührers.

Temperaturen, die etwas höher als Zimmertemperatur liegen, können in dem mit Wasser gefüllten Kühlbad mit leidlicher Konstanz dadurch erhalten werden, daß man den ganzen Apparat auf eine Asbestplatte stellt und ganz schwach mittels der regulierbaren Sparflamme eines Bunsenbrenners erwärmt.

Unterhalb Zimmertemperatur dienen nach Bedarf von Zeit zu Zeit unter Rühren und Beobachtung der Badtemperatur eingeworfene kleine Eisstückchen.

Eine konstante Badtemperatur von 0° C wird natürlich durch ein Eiswassergemisch erhalten.

Für Temperaturen unterhalb 0° C dienen Kryohydrate, d. h. Mischungen von Eis und Salzen. Die folgende Tabelle enthält Temperaturen solcher Kryohydrate:

Eis	und	Alaun	Temperatur	— 0·47°
„	„	Natriumsulfat	„	— 0·7°
„	„	Kaliumbichromat	„	— 1·0°
„	„	Kaliumsulfat	„	— 1·5°
„	„	Kupfersulfat } Eisensulfat }	„	— 2·0°
„	„	Kaliumnitrat	„	— 3·0°
„	„	Zinksulfat	„	— 5·0°
„	„	Strontiumsulfat	„	— 6·0°
„	„	Bariumchlorid	„	— 7·0°
„	„	Kaliumchlorid	„	— 11·0°
„	„	Ammoniumsulfat } Ammoniumnitrat } Ammoniumchlorid } Natriumnitrat }	„	— 17°
„	„	Natriumchlorid	„	— 22°

Es ist nicht unbedingt notwendig, zur Herstellung der verschiedenen Temperaturen die verschiedenen genannten Salze zu verwenden. Man kann durch Hinzufügen von Kochsalz zu einer Eiswassermischung allmählich von 0° an jede tiefere Temperatur bis zu — 22° erreichen und bei einiger Sorgfalt etwa innerhalb eines Grades konstant erhalten.

Für die tieferen Temperaturen der Tabelle ist es vorteilhaft, in der früher beschriebenen Weise das Batterieglas durch ein genügend weites *Dewar*sches Gefäß zu ersetzen.

Eine peinliche Einstellung der Konvergenztemperatur kommt nur für kritische Präzisionsmessungen, nicht aber für die Mehrzahl der praktischen Fälle in Frage. Im allgemeinen darf ohne sehr erhebliche Fehler die Konvergenztemperatur einige Grade unter der Gefriertemperatur liegen, namentlich wenn durch rechtzeitiges Impfen, wie noch beschrieben werden wird, oder durch spontanes Ausfrieren die stattfindende Unterkühlung in mäßigen Grenzen von etwa 0·1° C gehalten wird.

Besondere Impfvorrichtungen sind bei Lösungsmitteln, die wesentlich über Zimmertemperatur erstarren, nicht notwendig. Man wirft zur Einleitung der Kristallisation einige Kristallsplitter des Lösungsmittels ein. Man kann auch durch den Einfülltubus des Gefrierrohres hindurch das bis zu dieser Höhe für einige Augenblicke emporgehobene Quecksilbergefäß des Thermometers mit einem Glasstab oder Platindraht berühren, an dem etwas erstarrte Schmelze des Lösungsmittels haftet. Hierbei überzieht sich das benetzte Thermometer mit einer feinen Kristallhaut, die nach dem Wiedereinsenken die Kristallisation weiterleitet.

Eine für tiefere Temperaturen geeignete Impfvorrichtung soll an Fig. 539 erläutert werden. In das Rohr *A* bringt man eine kleine Menge Lösungsmittel, saugt dieselbe in das bis zum Boden gesenkte Rohr *B* fast völlig auf, erhält die Flüssigkeit durch Schließen des Quetschhahnes *C* schwebend und läßt nun freiwillig oder nach dem Einsetzen von *A* in die Kühlflüssigkeit erstarren. Wird die Röhre *B*, nachdem sie etwas emporgezogen und mit dem Stöpsel aus ihrem Luftmantel entfernt ist, von unten nach oben so weit erwärmt, daß der angefrorene Substanzzylinder sich loslöst, so kann man denselben, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht aus der Röhre hervorschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in den Luftmantel *A* zurückgebracht, welcher ständig ins Kühlwasser zu stellen ist, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstiftes" unterhalb der Lufttemperatur liegt.

Beim Versuch führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohres ein und berührt, ähnlich wie oben, mit dem Impfstab das mit der linken Hand emporgezogene Thermometerende oder auch das Ende des entsprechend emporgezogenen mechanischen Rührers.

Die Methode ist namentlich bei Anwendung des elektromagnetischen Rührers störend, da es bedenklich ist, während des Versuches, wenn auch nur auf kurze Zeit, das Thermometer aus der Flüssigkeit zu entfernen.

Der Übelstand wird durch die etwas abgeänderte Imp
vorrichtung Fig. 540 vermieden. Man benetzt in dem starkwandige
Probierrohr kleine runde Stickperlen von 2·5 bis 3 *mm* Durcl
messer aus Glas mit dem flüssigen Lösungsmittel, evakuiert eventuel
um die Fadenöffnungen damit zu füllen, entfernt den etwaigen Übe
schuß des Lösungsmittels durch Abgießen und kühlt nun im Küh
bad oder einem besonderen Gefriergefäß bis zum Erstarren d
Lösungsmittels ab. Zum Einimpfen werden mit einem Glassta

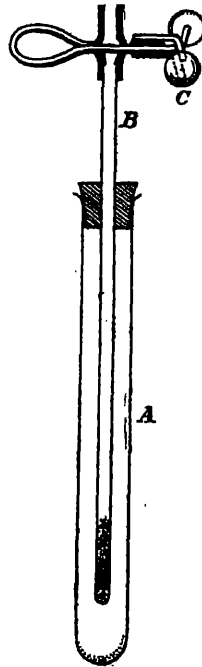



Fig. 539. Impfstift ($^1/_2$ wirklicher Größe).

Fig. 540. Impfvorrichtung mit Stickperlen ($^1/_3$ wirkl. Größe).

oder Holzstab einige Perlen herausgedrückt. Beim Einfallen
die Lösung nehmen sie als Träger die Kristallkeime mit.

2. Ausführung.

Auf Grund der vorstehenden Erläuterungen ist zunächst d
Entscheidung darüber zu treffen, welche der beschriebenen Moc
fikationen für den gerade vorliegenden Fall am geeignetsten e
scheint.

Für Reinigung, Zusammensetzung des Apparates sowie f
Reinigung von Lösungsmittel und Substanz, endlich für d
geeignete Abwägeform und Einbringungsart der letzteren sow

für das Einimpfen sind die notwendigen, geschilderten Vorbereitungen vorzunehmen.

Die genaue Einstellung des *Beckmann*-Thermometers wird am besten in einem Vorversuch mit dem fertigen, gefüllten Apparate geprüft und wenn nötig noch verbessert.

Die Menge des verwendeten Lösungsmittels bewegt sich in den Grenzen zwischen 10 und 25 *g*, die Menge der gelösten Substanz kann (genügende Löslichkeit vorausgesetzt) oft bis zu 5 bis 10% des Lösungsmittels gesteigert werden.

Der Versuch beginnt nach Füllung des Apparates mit dem Lösungsmittel, während dieser bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des letzteren in das fertig vorbereitete Kühlbad gesenkt wird. Der Rührer wird sofort in Gang gesetzt und das Sinken des Thermometers unter dem Einfluß des Kühlbades beobachtet. Das Sinken erfolgt zunächst ruckweise in dem Tempo der Rührbewegungen.

Falls bei dem höchsten Thermometerstand, von dem man ausgegangen war, viel Quecksilber in dem Reservegefäß hängt, sind stärkere Erschütterungen zu vermeiden, damit die hängende Masse nicht abfällt und die Einstellung illusorisch macht. Die leichten Erschütterungen durch den Rührer hält ein richtig konstruiertes Thermometer aus, ohne daß die Gefahr des Abreißens besteht.

Indem sich das Thermometer mit der umgebenden Flüssigkeit der Konvergenztemperatur nähert, erfolgt das Sinken immer langsamer und langsamer. Wenn die Konvergenztemperatur noch über dem Schmelzpunkt liegt oder wenn das betreffende Lösungsmittel zu dauernder Unterkühlung neigt, wird allmählich konstante Temperatureinstellung erreicht. Daß die Konstanz nicht durch eine Trägheitserscheinung des Thermometers vorgetäuscht wird, dafür sorgt die leichte Erschütterung durch den Rührer. Zur Vorsicht kann man noch in kurzen Intervallen an die Thermometerwand etwas oberhalb des Gefriergefäßes klopfen, entweder mit dem Finger oder mit einem Bleistift- bzw. Federhalterende, welches mit einem Stück Gummischlauch überzogen ist.

Eine derartige Konstanz des noch flüssigen Lösungsmittels in nächster Nähe des Gefrierpunktes muß immer dann erreicht werden, wenn die Konvergenztemperatur für Präzisionsmessungen kontrolliert und korrigiert werden soll.

Wenn das Lösungsmittel nicht spontan kurz unter dem — etwa in einem Vorversuch schon vorläufig ermittelten — Gefrierpunkt zu erstarren beginnt, ist das Erstarren nach Unterschreitung des Gefrierpunktes um etwa 0·1° durch Impfen auszulösen.

Sowohl bei dem freiwilligen als auch bei dem durch Impfen herbeigeführten Erstarren steigt das Thermometer erst ruckweise und nähert sich dann allmählich einem höchsten Punkte, von dem es erst nach einer längeren oder kürzeren Zwischenzeit wieder abfällt.

Dieses nach vorhergehender Unterschreitung des Gefrierpunktes erreichte Maximum ist als Gefrierpunkt festzuhalten und zu notieren. Es liegt dem wahren Gefrierpunkt um so näher, je näher es auch der Konvergenztemperatur liegt. Durch Parallelverschiebung der Badtemperatur ist die Annäherung, soweit notwendig, bei Präzisionsmessungen zu verbessern in der früher erläuterten Weise.

Nach dem deutlich beobachteten Herabsinken des Thermometerfadens von dem erreichten Maximum ist eine weitere Beobachtung zwecklos. Ebenso kann man sich zufriedengeben, wenn nach dem Ansteigen des Thermometers etwa zwei Minuten lang keine Änderung erfolgt, und braucht dann das Fallen gar nicht abzuwarten.

Auf alle Fälle ist aber der Versuch mit dem reinen Lösungsmittel zu wiederholen. Der von neuem — nach vorhergehendem vollständigen Schmelzen — festgestellte Gefrierpunkt muß mindestens bis auf 0·005° mit dem zuerst beobachteten übereinstimmen.

Die einzelnen Portionen gelöster Substanz (durchschnittlich etwa 0·1 *g*) sind erst nach vollständigem Schmelzen des Lösungsmittels einzubringen. Mit dem Abkühlen darf nicht eher begonnen werden, als die Substanz restlos gelöst ist. Es ist bequem, neben dem Kühlbad ein Wärmebad bereitzuhalten, in welches der Apparat während des Lösungsvorganges unter Fortsetzung des Rührens getaucht wird, da namentlich die in Pastillen gepreßten Substanzen sich manchmal nur sehr langsam lösen.

Der Gefrierpunkt der jeweiligen Lösung wird wieder in der gleichen Weise wie derjenige des reinen Lösungsmittels festgestellt. Auch hier wird, wenn die Kristallisation nicht spontan einsetzt, etwa 0·1° unter dem erwarteten Gefrierpunkt geimpft, und das hierauf erreichte Temperaturmaximum ist als beobachteter Gefrierpunkt einzusetzen.

Bei Präzisionsmessungen, bei denen die Konvergenztemperatur dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels sehr nahe lag, ist es notwendig, für die nach jeweiliger Substanzauflösung erniedrigten Gefrierpunkte mit der Badtemperatur um gleiche Beträge nachzurücken. Falls bei einer unbekannten Substanz die zu erwartende Erniedrigung nicht annähernd voraus berechnet werden kann, muß die Konvergenztemperatur durch ein- oder zweimalige Wiederholung dem wahren Gefrierpunkt empirisch angenähert werden.

In einer Versuchsserie wird die Lösung durch drei- bis viermaligen Substanzeinwurf stufenweise konzentriert, und man erhält eine entsprechende Stufenfolge von verschiedenen Gefrierpunkten.

Eine Hauptvoraussetzung für gute Resultate ist die Gleichhaltung aller Bedingungen bei dem reinen Lösungsmittel und den verschieden konzentrierten Lösungen. Da in die Berechnung nur die Temperaturdifferenzen eingehen, werden konstante Beobachtungsfehler eliminiert. Deshalb erreicht man bei richtigem Arbeiten oft gute Resultate auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, d. h. bei einer mehrere Grad tieferen Konvergenztemperatur und bei einer größeren, jedoch immer gleichen Unterkühlung bis zu 1·0°.

Da sich jedoch verschiedene Lösungsmittel hierin sehr verschieden verhalten, ist immer Vorsicht geboten, und zur Vermeidung gröberer Irrtümer in der Beurteilung der erhaltenen Daten ist die Beobachtung aller genannten Fehlerquellen auf jeden Fall anzuempfehlen, d. h. es ist eine vom wahren Gefrierpunkt zu stark abweichende Konvergenztemperatur und eine zu starke Unterkühlung möglichst zu vermeiden.

Manchmal jedoch kann eine stärkere Unterkühlung nur unbequem umgangen werden, nämlich bei solchen Lösungsmitteln, die auf das Impfen einer nur sehr schwach unterkühlten Schmelze besonders langsam ansprechen, wie z. B. das Phenol. Wenn man hier nicht mit Präzisionsversuchen unter peinlichster Einstellung und Nachregulierung der Konvergenztemperatur bei langsamer und träger Einstellung des Thermometers arbeiten will, kann man eine gröbere Unterkühlung folgendermaßen in Anrechnung bringen.

Wenn die spezifische Wärme des betreffenden Lösungsmittels s ist, so wird den G-Grammen des eingefüllten Lösungsmittels durch eine Unterkühlung von t^0 eine Wärmemenge von

$$q = t \times s \times G \text{ Cal.}$$

entzogen. Beim Impfen oder spontanen Ausfrieren scheidet sich nun infolge der Unterkühlung fast augenblicklich eine Menge g' des Lösungsmittels in fester Form ab, für welche

$$q = w \times g' \text{ Cal.}$$

gilt, wenn w die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bedeutet. Aus beiden Gleichungen folgt:

$$G - g' = G.\left(1 - \frac{t \times s}{w}\right).$$

Die Menge g' ist somit der flüssigen Lösung entzogen, und es ist ihr nur noch der eben errechnete Betrag übriggeblieben, d. h. die Lösung ist im Verhältnis $G/(G - g')$ konzentrierter geworden und das gefundene Molargewicht ist nach folgender korrigierten Gleichung zu berechnen:

$$m = \frac{1000\ C \, . \, g}{\Delta \, . \, G\left(1 - \frac{1 \times s}{w}\right)}.$$

B e i s p i e l: Wasser, spezifische Wärme $s = 1$
Schmelzwärme $w = 80$
beobachtete Unterkühlung: $t = 1^0$

$$1 - \frac{t \times s}{w} = 1 - 0{\cdot}0125 = 0{\cdot}9875.$$

Der Unterschied der Unterkühlung beim reinen Lösungsmittel und bei der Lösung dürfte den Hauptgrund dafür bieten, daß gerade der erste Wert einer Bestimmungsserie oft fehlerhaft ausfällt.

* * *

Schließlich ist noch die experimentelle Bestimmung des Teilungsverhältnisses α zu behandeln für diejenigen Fälle, in denen der gelöste Stoff als feste Lösung mit in die feste Phase übergeht und die korrigierte Gleichung

$$m = \frac{1000\ C \, . \, g\,(1 - \alpha)}{\Delta \, . \, G}$$

benutzt werden muß.

Das experimentelle Problem besteht darin, den ausgeschiedenen Kristallbrei möglichst scharf von der Mutterlauge zu trennen, um beide einzeln analysieren zu können.

Hierfür können entsprechend Fig. 541 Einsätze in Zentrifugiergläsern dienen. Der Einsatz hat fünf feine Löcher im Boden; während des teilweisen Gefrierenlassens der Lösung ist diese jedoch durch eine herumgelegte, gegen den Boden gut angedrückte und von einem Gummiring gehaltene Stanniolhülse am Auslaufen verhindert. Trotzdem wird ohne Entfernung der Hülse durch kurzes Zentrifugieren mit 1000 Touren in der Minute die Flüssigkeit sehr sauber von den Kristallen abgeschleudert.

3. Molare Gefrierpunktserniedrigung C einiger Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Erstarrungspunkt ° C	C (bezogen auf 1000 g)
Brom	— 7·3	9·71
Jod	114	20·4
Schwefel	114·5	21·3
Aluminiumbromid	93	26·8
Antimontrichlorid	73·2	18·4
Arsentribromid	30·3	20·6
Phosphoroxychlorid (trocken)	+ 1·25	7·21
Wasser	0	1·86
Anethol	20·1	6·3
Anilin	— 5·96	5·87
Äthylenbromid (trocken)	9·975	12·5
„ (feucht)	8	11·8
Acetylentetrabromid	+ 0·13	21·7
Benzil	94	10·5
Benzol	5·5	5·12
Bernsteinsäuredimethylester	19·5	5·55
Bromalhydrat	53·5	11·04
Bromoform	7·8	14·4
Cyclohexan	6·2	20·2
Dibenzyl	52	7·23
p-Dibrombenzol	87	12·4
p-Dichlorbenzol	52·7	7·48
Dimethylanilin	+ 1·96	5·8
Diphenyl	70·2	8·0
Diphenylamin	50·2	8·6
Diphenylmethan	26·8	6·72
Essigsäure	17	3·9
o-Kresol	30·5	5·62
p-Kresol	35·9	7·7
Menthol	42	12·4
Naphthalin	80·1	6·9
Nitrobenzol (trocken)	5·82	8·1
Phenol	40	7·27
Salol	43	12·3
Thymol	48·2	8·0
p-Toluidin	43·1	5·3
Triphenylmethan	93	12·45
Urethan	48·7	5·14
Veratrol	22·5	6·4
p-Xylol	16	4·3
Zimtsäuremethylester	36	7·1

C. Die ebullioskopische Methode der Molargewichtsbestimmung.

1. Apparatur.

Siedepunktsapparate zur Molargewichtsbestimmung sind in noch mannigfaltigeren Formen ausgebildet worden als Gefrierpunktsapparate. Wir beschränken uns auf die Beschreibung der drei Haupttypen, die sich durch die Art der Heizung voneinander unterscheiden. Außenheizung, elektrische Innenheizung, Heizung durch den Lösungsmitteldampf.

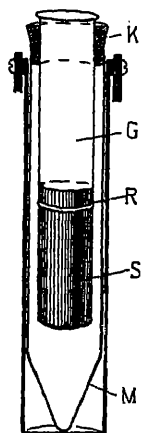



Fig. 541. Vorrichtung zum Gefrieren und Zentrifugieren.

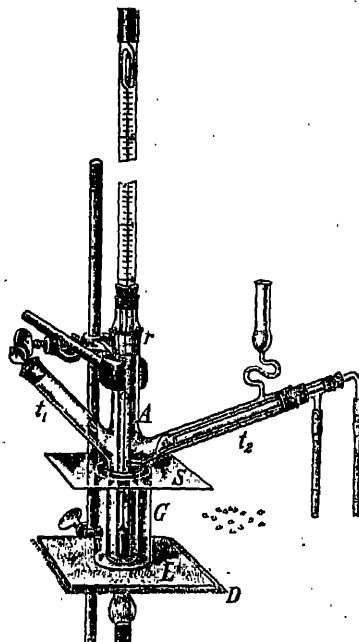



Fig. 542. Siedeapparat für direkte Heizung mit Luftmantel ($^1/_4$ wirklicher Größe).

a) Apparat mit Außenheizung.

Die gebräuchlichste Form des Apparates für Gasheizung ist in Fig. 542 dargestellt. Das Siederohr *A* besitzt den Tubus t_1 zum Einwerfen von Substanz und den Tubus t_2 mit Innenkühler und mit angeschmolzenem Chlorcalciumrohr zum Abschluß von Luftfeuchtigkeit. Dem Thermometer wird durch den Schliff *r* die stets gleiche Lage gesichert. Zum Schutz vor Abkühlung von außen ist das Siederohr, welches auf der Durchbohrung einer Asbestscheibe fest aufsitzt, mit einem Luftmantel *G* umgeben, welcher oben durch eine Glimmerplatte *S* abgedeckt wird.

Der Innenkühler ist aus zwei Rohren mit Kautschukstopfen zusammengesetzt, kann aber auch in einem Stück verblasen werden. Das Ende des äußeren Kühlrohres trägt oben eine Warze und ist schräg nach unten in eine Spitze ausgezogen, welche auf dem Tubusrohr aufliegt. Hierdurch erhält der Kühler eine sichere Lage, und von der Spitze läuft die kondensierte Flüssigkeit kontinuierlich (nicht intermittierend in Tropfen) zurück, wodurch ein störender Einfluß auf die Thermometereinstellung vermieden wird.

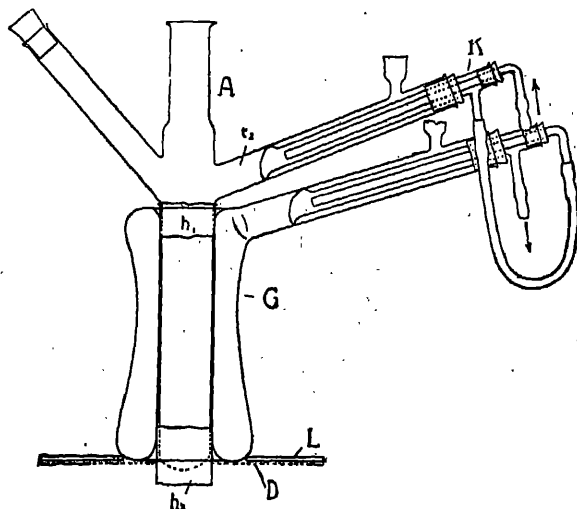



Fig. 543. Siedeapparat für direkte Heizung mit Siedemantel ($^1/_4$ wirklicher Größe).

In Fig. 543 ist der Luftmantel des Siedeapparates durch einen Dampfmantel aus Glas ersetzt, in welchem das Lösungsmittel gleichzeitig mit der Flüssigkeit im Innengefäß im Sieden erhalten wird. h_1 und h_2 stellen Wülste aus Asbestpapier dar, die den Luftraum zwischen Siederohr und Mantel oben und unten gut abdichten, da sonst die Wirkung des Mantels illusorisch werden würde. Die untere Wulst h_2 kann man etwas weiter nach unten hervorragen lassen, um die Verteilung der Heizwirkung auf Siederohr und Siedemantel besser in der Hand zu haben. Der Siedemantel ruht wieder mit guter Randdichtung auf dem entsprechend großen Ausschnitt einer Asbestplatte und auf einem daruntergelegten Drahtnetz oder Aluminiumblech D, welches einen kleineren, dem Durchmesser des Siederohres entsprechenden Ausschnitt hat.

Je nach der Siedepunktshöhe und dem Verhalten des jeweiligen Lösungsmittels, siedet auch die Flüssigkeit im Siederohr

genügend lebhaft, wenn man nur unter dem Mantel mit einem Rundbrenner heizt, oder umgekehrt die Flüssigkeit im Siedemantel, wenn das Siederohr durch eine einzige mittlere Flamme erhitzt wird. Für hochsiedende Lösungsmittel wird man beide Heizungsarten gleichzeitig anwenden müssen.

Als Brenner verwendet man gewöhnliche Bunsenbrenner mit Schornstein gegen Luftzug. Für sehr niedrig siedende Lösungsmittel ist es bequem, einen Brenner mit Sparflamme zu benutzen und nur mit letzterer nach entsprechender Regulierung zu heizen. Statt dessen können auch die bekannten Mikrobrenner mit Glimmerzylinder Verwendung finden.

Es ist zweckmäßig, den Boden des Siederohres gegen direkte Berührung mit der Flamme zu schützen. Man kann zu dem Zweck dünnstes Asbestpapier mit Wasser oder auch äußerst verdünntem Wasserglas ankleben. Man kann auch unter die Asbestplatte, wie in Fig. 542 bei *D* angedeutet, ein engmaschiges Drahtnetz legen, welches keinen Ausschnitt hat, so daß der Boden des Siederohres, wenn er gegen den Ausschnitt der Asbestplatte gepreßt wird, gleichzeitig auf dem Drahtnetz ruht. Ebenso kann man das Drahtnetz in Fig. 543 ohne Ausschnitt lassen, wenn man auf das herausragende Ende der Wulst h_2 verzichtet. Es ist aber in allen Fällen darauf zu achten, daß die Flammengase keinen Zutritt zu dem Luftmantel haben, d. h. das Siederohr muß in Fig. 542 allseitig dicht auf dem Rand des Loches in der Asbestplatte ruhen, weshalb das Loch, das sich allmählich etwas ausweitet, von vornherein nicht zu groß gewählt werden darf. Bei Fig. 543 ist, wie schon betont, auf besonders gute Dichtung durch die untere Wulst h_2 zu achten.

Die besondere Hervorhebung dieses Umstandes geschieht auf Grund der Erfahrung, daß er besonders oft vernachlässigt wird.

Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wird man die Kondensation der Dämpfe dadurch vervollständigen, daß man auf die kleinen, senkrechten Tuben der Thermometertuben einen zweiten Kühler aufsetzt, sei es ein Schlangenrohr zur Luftkühlung oder auch irgendeinen Intensivkühler (Glas oder Metall) mit fließendem Leitungswasser.

Umgekehrt wird man bei sehr hoch siedenden Lösungsmitteln (von etwa 150° an) die Innenkühler schon wegen der Sprunggefahr weglassen, die übrigens dadurch gemildert werden kann, daß man schon vor dem Anheizen das Kühlwasser in lebhaftem Strome durchfließen läßt. Die Sprunggefahr kann ganz vermieden werden, wenn man den äußeren Mantel des Kühlers aus Quarz herstellt.

Siedeerleichterer und Füllmaterial.

Bei den beschriebenen Apparaten mit Außenheizung ist ein für Molargewichtsbestimmungen genügend konstanter und richtiger Siedepunkt nur dann zu erreichen, wenn für eine leichte Auslösung der Dampfblasen sowie für eine gute Verteilung der Dampfblasen in der siedenden Flüssigkeit Sorge getragen wird.

Dem erstgenannten Zweck dienen die *Beckmann*schen Platintetraeder (Fig. 544), die von *Heraeus*, Hanau, zu beziehen oder auch in folgender Weise herzustellen sind: Dünnes Platinblech (100 $cm^2 = 2\ g$) wird eng zusammengerollt und darauf mit einer Schere unter jedesmaliger Drehung um 90^0 so zerschnitten, daß die einzelnen Stücke Tetraederform erhalten. Auf diese Weise wird ein Abfall an Platin ganz vermieden. Das Gewicht des einzelnen Tetraeders beträgt etwa 0·25 *g*. Die zwischen den Lagen der Platinfolie befindliche Luft befördert gleichmäßiges Sieden, indem sie zahlreiche Auslösungsstellen für die Dampfblasen schafft.

Fig. 544. Platintetraeder, wirkliche Größe.

Das Material der Platintetraeder vermittelt gleichzeitig als guter Wärmeleiter den Wärmeaustausch zwischen dem überhitzten Glasboden des Gefäßes und der Flüssigkeit, die nun aber infolge der glatten Dampfauslösung, welche Wärme absorbiert, nicht überhitzt wird. Zu dieser Doppelwirkung der Platintetraeder kommt noch eine dritte Wirkungsweise hinzu, wenn sie in größerer Anzahl benutzt werden, so daß sie über dem Boden eine höhere Schicht bilden. Soweit von den Auslösestellen doch noch überhitzter Dampf austreten sollte, wird er unter Sättigung beim Durchgang durch die Schicht von der Flüssigkeit gewaschen und tritt ohne Überhitzung aus der Schicht.

Selbstverständlich wird man an teurem Platin sparen wollen. Die Rolle der Wärmeleitung kann man je nach dem verwandten Lösungsmittel kleinen Körpern aus anderen gegen das Lösungsmittel indifferenten Metallen überlassen, z. B. Silberkügelchen oder den Platintetraedern nachgeahmten Tetraedern aus Zinnfolie.

Die Rolle von Luftträgern kann poröses Material, wie Ton, übernehmen, die Rolle der guten Absättigung der entwickelten Dämpfe eine Schicht aus kleinen Glasperlen oder sorgfältig gereinigten Tariergranaten.

Namentlich die letzteren haben sich bewährt und sind in einer höheren Schicht von 1 bis 2 *cm* imstande, Überhitzungen

in der Umgebung des etwa 5 *mm* höher endenden Thermometers vollständig zu vermeiden. Allerdings empfiehlt es sich, unmittelbar über dem Boden des Gefäßes etwas metallisches Material, wenn möglich wenigstens einige Platintetraeder zu verwenden, man kommt dann mit einer kleineren Schicht weiteren Füllmaterials aus. Auch ein oder einige Kubikzentimeter *Wood*sches Metall können bei entsprechend hoch siedenden Lösungsmitteln, die dagegen indifferent sind, als unterste Schicht mit Vorteil Verwendung finden.

Wie mit dem Füllmaterial zur Erhaltung eines richtigen Siedepunktes gearbeitet werden muß, wird bei den Ausführungsvorschriften geschildert werden.

Fig. 545. Siedeapparat für elektrische Innenheizung mit Dampfmantel (1/5 wirklicher Größe).

b) Apparat für elektrische Innenheizung.

Für elektrische Innenheizung ist der in Fig. 545 gezeigte Apparat ausgebildet worden. Der Heizdraht besteht aus einer Spirale aus Platindraht von 0·1 *mm* Durchmesser. 20 *cm* dieses Drahtes sind um einen S-förmigen Glassteg von zirka 3 *mm* Durchmesser gewickelt, der mittels zweier Glasfüßchen am Boden des Gefäßes angeschmolzen ist. Dickere Platinstifte (von etwa 0·5 *mm* Durchmesser) vermitteln die Elektrizitätsleitung von und nach außen; angeschweißte Kupferdrähte übernehmen die Stromleitung bis zu den am Hals des Apparates auf einem Brettchen montierten Klemmschrauben, die andrerseits mit der Stromquelle verbunden sind. Wenn die Platinstifte noch etwas stärker gewählt werden, können sie

selbst als Füße den Glassteg mit der Platindrahtumwicklung tragen.

Der Glasbläser ist besonders darauf aufmerksam zu machen, daß die Windungen ohne gegenseitige Berührung gleichmäßig auf dem Steg verteilt sind und daß das Platin frei an der Oberfläche liegt und nur an den Enden verschmolzen ist. Auch der Hinweis darauf, daß die metallische Leitung zwischen der Spirale und den Zuleitungsdrähten gewährleistet sein muß, ist erfahrungsgemäß nicht überflüssig.

Das Siederohr ist dem beschriebenen Dampfmantel angepaßt und entsprechend etwas länger als beim Normaltyp für Gasheizung. Es empfiehlt sich, bei Neuanschaffung eines *Beckmann*-Thermometers den Fuß desselben gleichfalls dem längeren Apparat anzupassen, damit für die Benutzung kein größerer Teil der Skala verlorengeht.

Als Spannung der Stromquelle genügen 10 Volt. Die Apparatenspannung muß durch einen Regulierwiderstand auf etwa 7·5 Volt reduziert werden können. Bei Verwendung von Straßenstrom ist dafür Sorge zu tragen, daß die Apparatenspannung 10 Volt nicht erheblich übersteigt. Sonst findet Glühen und Durchschmelzen, auch unter der Flüssigkeit statt. Ohne vorherige Beschickung mit Flüssigkeit darf die Stromleitung nur mit einem Klingelelement oder einer Taschenbatterie kontrolliert werden, da bei stärkeren Spannungen die Spirale im trockenen Zustand bestimmt zerstört wird.

Soweit bei Benutzung des Apparates Füllmaterial notwendig oder wünschenswert erscheint, sind natürlich Metalle zu vermeiden, da sie Kurzschluß zwischen den Spiralwindungen herstellen würden. Auch hier haben sich gereinigte Tariergranaten vorzüglich bewährt. Das Nähere über die richtige Temperatureinstellung folgt wieder bei den Ausführungsvorschriften.

c) *Dampfstromapparat.*

Dampfstromapparate sind von *E. Beckmann* und vielen anderen in mannigfaltiger Form ausgebildet worden. Ihre Anwendung hat wegen der Geschwindigkeit, mit der gearbeitet werden kann, viel Verlockendes. Die ausführlichen Versuche von *E. Beckmann* haben aber gezeigt, daß der Theorie entsprechende Siedepunktserhöhungen namentlich bei höher siedenden Lösungsmitteln schwer zu erreichen sind, weil bei dem raschen Durchgang der Dampf die theoretische Forderung, daß er die Lösung auf ihren erhöhten Siedepunkt erhitzen soll, praktisch nicht ganz erfüllt. Die Apparate liefern zuverlässige Werte nur dann, wenn man auf

die Benutzung der in der späteren Tabelle mitgeteilten Siedepunktskonstanten verzichtet und in einem Vorversuch die Konstante des Lösungsmittels, wie sie sich empirisch im Dampfstromapparat ergibt, bestimmt. Man wird sie meist merklich niedriger finden als in richtig ausgeführten Versuchen mit Gasheizung oder elektrischer Innenheizung.

Die von *E. Beckmann* zuletzt angegebene Form soll hier beschrieben werden, nicht weil sie die komplizierteste ist, sondern

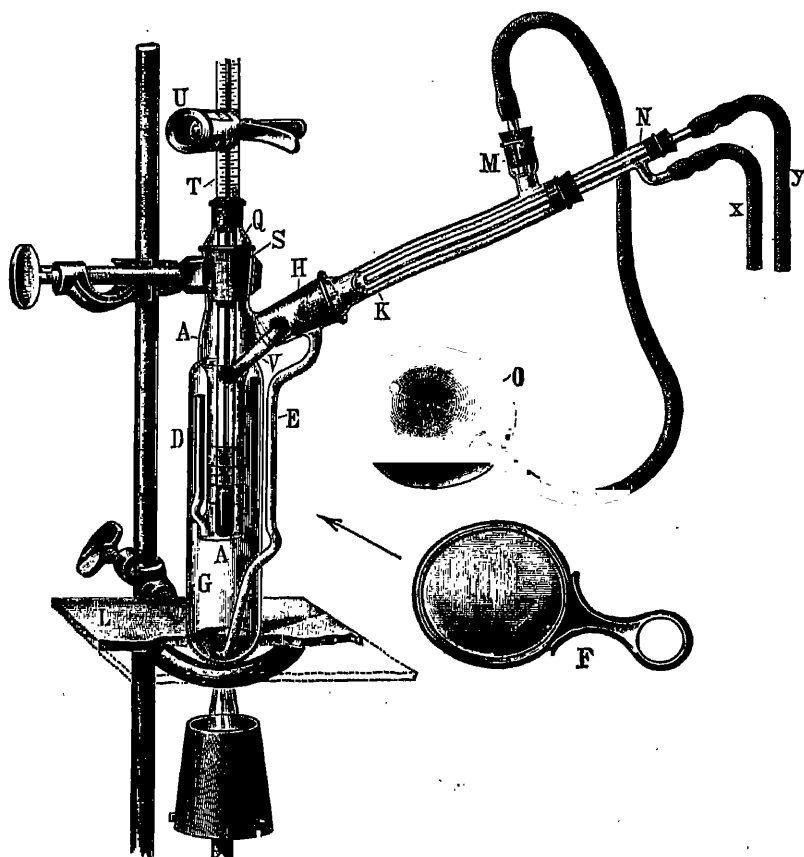



Fig. 546. Dampfstromapparat, Modell 1904 ($^1/_4$ wirklicher Größe).

weil sie manche zweckmäßige Manipulationen und Variationen bei der Ausführung gestattet.

In dem Apparat (Fig. 546) sind Dampfentwickler und Siederohr miteinander verschmolzen. Dem Übertritt des Dampfes in das Siederohr dient das Rohr *D*, das kurz über dem Boden des Siederohres mündet. Für den Druckausgleich zwischen Dampf-

mantel und Atmosphäre wird durch das zum Kühlertubus führende Rohr *V* gesorgt. Das Kühlrohr *K*, welches in den Tubus *H* eingeschliffen ist, besitzt drei Bohrungen, von denen die weiter nach dem Siederohr zuliegende ausschließlich dazu bestimmt ist, den Druckausgleich durch *V* zu bewirken in einer Stellung, wo aus dem Kühler die Flüssigkeit nur in den Dampfmantel durch eine der beiden anderen Bohrungen zurückfließen kann (Fig. 547). Durch Drehung des Kühlrohres kann man auch unter Abschluß von *V* die Verbindung mit dem Ablaufrohr *E* herstellen (Fig. 548), und schließlich läßt sich durch Drehung des Kühlers ein Verschluß aller Bohrungen herbeiführen, wodurch ein direkter Rückfluß in das Siederohr veranlaßt wird (Fig. 549). In dieser Stellung

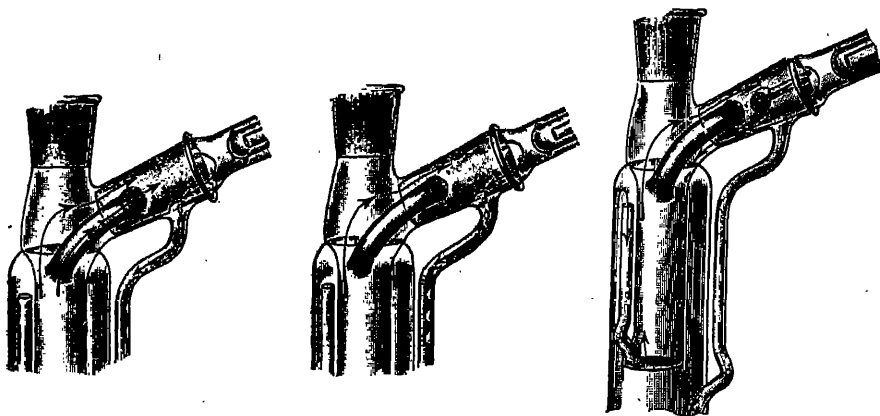



Fig. 547. Rückfluß zum Dampfentwickler bei Druckausgleich. Fig. 548. Nur Rückfluß zum Dampfentwickler. Fig. 549. Nur Rückfluß zum Siederohr.

ist es auch leicht, jederzeit die Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Dampfentwickler zurückzuführen. Man braucht nur mittels des Gummiballes *O* wiederholt kleine Anteile Luft in das Siederohr einzupressen, während man zur Vorsicht den Schliffstöpsel *Q* niederdrückt. Um ein vollständiges Ablaufen der kondensierten Flüssigkeit durch das Ablaufrohr *E* zu sichern, sind auf dem Wege vom Kühler zu den oberen Bohrungen der Schlifffläche Führungsstäbchen aus Glas angeschmolzen und die Bohrungen etwas nierenförmig gestaltet.

Die Graduierung auf dem Siederohr *A* besteht aus einer gewöhnlichen Millimeterskala und muß mit dem richtig eingesetzten Thermometer durch Wasser oder eine andere Flüssigkeit volumetrisch ausgewertet werden, um die jeweils vorhandene Lösungsmittelmenge bestimmen zu können.

2. Ausführung.

Auf eine sorgfältige Reinigung und Trocknung der Apparate vor Benutzung ist ganz besonders zu achten, da Verunreinigungen das gleichmäßige Sieden empfindlich stören können. Als Kennzeichen, daß die Reinigung gelungen ist, kann ein Siedeversuch mit Wasser dienen. Die Wände des ganz sauberen und fettfreien Apparatglases werden von Wasser in zusammenhängender Schicht benetzt, und im oberen Teil setzt sich das Kondensat nirgends in Tröpfchen an, sondern fließt gleichmäßig zurück. Durch die erwähnte Ausdämpfmethode läßt sich dies nach gründlicher Vorreinigung bei gutem Geräteglas leicht erreichen. Für den Dampfstromapparat ergibt sich das Ausdämpfen ohne die *Abegg*sche Vorrichtung ohne weiteres aus der Konstruktion.

Das verwandte Lösungsmittel muß rein und einheitlich sein, weil Fraktioniererscheinungen die richtige Einstellung der Siedepunkte stark beeinträchtigen und oft eine Konstanz der Einstellung ganz verhindern. Durch Abfraktionieren des Lösungsmittels aus einem größeren Vorrat direkt in den Apparat erhält man in letzterem eine einheitliche Flüssigkeit. Von störenden, leichter siedenden Begleitern kann das Lösungsmittel auch nach Einfüllen in den Apparat befreit werden, indem man, ohne den Innenkühler zu betätigen durch starke Heizung einen Teil des Lösungsmittels wieder durch den Einfülltubus herausdestilliert, wobei man noch einen trockenen Gasstrom etwa vom Thermometertubus her oder besser durch eine am Thermometerschliff seitlich angebrachte Capillare leiten kann. Die aus dem Tubus austretenden Dämpfe werden in einem nach abwärts gebogenen Rohr (gegebenenfalls mit übergestülptem Kühlrohr) kondensiert; dieses Rohr wird am besten mit Glasschliff versehen und statt des Schliffstopfens eingesetzt. Für den Dampfstromapparat läßt sich eine ähnliche Vorrichtung treffen, bei welcher das Rohr zum Abdestillieren statt des Kühlrohres eingesetzt wird.

Die zuletzt geschilderten Vorsichtsmaßregeln sind natürlich nicht immer notwendig, aber für stark hygroskopische Lösungsmittel unerläßlich, sobald es auf große Genauigkeit der Resultate ankommt.

Das Einstellen des richtigen Siedepunktes.

Beim richtigen Siedepunkt besteht Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase. Bei Heizung mit äußerer Gasflamme und bei elektrischer Innenheizung wird der Flüssigkeit ständig Wärme zugeführt, und eine Überhitzung der Flüssigkeit ist nur durch eine innige Durchmischung mit der Dampfphase zu vermeiden.

Deshalb gehört zum richtigen Sieden eine sehr lebhafte Dampfentwicklung, d. h. das Sieden muß ein lebhaftes, ja ziemlich stürmisches sein. Die Versuche mit elektrischer Innenheizung haben zu einer Schätzung der sekundlich notwendigen Calorienzahl bei einer Füllung des Apparates mit zirka 25 *g* Lösungsmittel bei gutem Wärmeschutz geführt: Es sind pro Sekunde, je nach Lösungsmittel 3·5 bis 5 Calorien für das Sieden aufzuwenden. Bei äußerer Gasheizung geht natürlich der größte Teil der von der Flamme entwickelten Wärme dem eigentlichen Zweck verloren. Jedenfalls muß das Sieden so lebhaft sein, daß das Kondensat aus dem Kühlrohr in ständigem Strome zurückfließt, und wenn man die Kühlerspitze von der Rohrwand etwas abhebt, in schnell aufeinanderfolgenden Tropfen von der Spitze abfällt.

In gewissen Grenzen kann die Behauptung aufgestellt werden, je lebhafter das Sieden, je energischer die Wärmezufuhr, desto richtiger wird der Siedepunkt; zu schwaches Sieden ist eine der Hauptursachen der Überhitzung. Man wird sich natürlich vor Übertreibungen in der praktischen Ausführung hüten und sich durch allmähliches Regulieren der Flamme oder des elektrischen Stromes überzeugen, ob eine Steigerung noch von Einfluß ist.

Das Postulat des lebhaften Siedens gilt auch vom Dampfstromapparat, aber aus dem umgekehrten Grunde, weil hier der nicht überhitzte Dampf der einzige Wärmeträger ist, der die Lösung über seine eigene Temperatur hinaus auf den Siedepunkt erwärmen muß, indem er sich kondensiert.

Im einzelnen ist die Methodik zur Erreichung des richtigen Siedepunktes etwas verschieden, je nachdem mit äußerer Flammenheizung, mit elektrischer Innenheizung oder mit dem Dampfstromapparat gearbeitet wird.

a) *Verfahren beim Apparat mit direkter Heizung.*

In das Siederohr werden ungefähr 20 *g* Lösungsmittel eingewogen; darauf wird der Apparat zusammengesetzt und die Flüssigkeit im Siederohr in ein lebhaftes Sieden versetzt, nachdem zunächst einige wenige Siedeerleichterer, am besten drei bis fünf Platintetraeder zugefügt sind. Die siedende Flüssigkeit muß den unteren Teil des Thermometers bis über die Quecksilberkugel hinauf gut umspülen.

Beim Apparat mit Dampfmantel ist das gleiche Lösungsmittel in so starkem Sieden zu erhalten, daß die Dämpfe den ganzen Mantel erfüllen.

Die weitere Einstellung des Siedepunktes im Siederohr erfolgt nun in der Weise, daß weiteres Füllmaterial in kleinen Portionen hinzugefügt wird, am besten je 2 bis 3 Platintetraeder, falls eine größere Menge derselben zur Verfügung steht (etwa 20

bis 30). Nach jedesmaligem Hinzufügen wird mindestens eine Minu gewartet und darauf der Siedepunkt abgelesen. Man wird fa immer die Erscheinung feststellen, daß der Siedepunkt zunäch nach jedem Einwurf von Tetraedern sich etwas niedriger a vorher einstellt, daß aber die Differenzen immer kleiner u kleiner werden, um schließlich entweder zu verschwinden od nur noch wenige Tausendstel Grade zu betragen. Man kann d Siedepunkt als genügend konstant betrachten, wenn zwei hinte einanderfolgende Einwürfe keine größere Erniedrigung als z sammen 0·005° verursachen.

Falls es an Platintetraedern mangelt, kann man die Ei stellung mit Tariergranaten als Füllmaterial fortsetzen, die w geschildert, weniger als Siederleichterer, vielmehr als Damp verteiler wirken und auch hierdurch schwache Überhitzungen b seitigen. Auch hier geht man in kleinen Portionen vor und erhö die Schicht nötigenfalls bis etwa 2 *cm*. Da die Füllmaterialschic das Thermometer aber nicht berühren darf, muß dieses von vor herein in genügender Höhe eingesetzt werden.

Die richtige Einstellung kann kontrolliert werden dur eine Veränderung der Heizflamme innerhalb mäßiger Grenzen, a besten durch einen Schraubenquetschhahn oder einen Präzisior regulierhahn. Eine geringe Abschwächung oder Verstärkung d Heizflamme muß ohne Einfluß auf den beobachteten Siedepun bleiben. Die Abschwächung darf aber das lebhafte Sieden nic einen Augenblick unterbrechen, da sonst die ganze allmählic Einstellung mit Siedeerleichterern und Füllmaterial hinfällig wir Als Hauptregeln aller Siedepunktbestimmungen gelten:

Das lebhafte Sieden muß von Anfang an bis zu Schluß einer Bestimmungsserie ununterbrochen for gesetzt werden (außer beim Dampfstromapparat).

Die Heizquelle darf nur mäßig währen der Einstellung des Nullpunktes zur Ko trolle des richtigen Siedepunktes verände werden und muß während der Ausführun einer Bestimmungsserie konstant bleiben.

Das Thermometer darf seinen festen Sit im Siederohr, was Höhe und Zentrierung a belangt, nicht ändern.

Weil bei dem Siedeverfahren eine automatische Erschütteru des Thermometers nicht stattfindet, empfiehlt es sich, währe der Ablesungen zur Behebung von Trägheitserscheinungen d Thermometer durch leichtes Klopfen mit dem Finger unmittelb über dem Siederohr ganz schwach zu erschüttern. Man kann da auch einen mit Gummischlauch überzogenen Bleistift oder Fede halter benutzen.

Nachdem der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels auf diese Weise unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln festgestellt ist, kann mit dem portionenweisen Substanzeinwurf in früher beschriebener Weise begonnen werden. Der Unterschied von der kryoskopischen Methode besteht darin, daß während der ganzen Bestimmungsserie das Sieden fortgesetzt wird, die Serie also in viel kürzerer Zeit zu Ende geführt werden kann. Man wartet nach jeweiligem Substanzeinwurf drei bis fünf Minuten, eine Zeit, die man zweckmäßig durch Rückwägungen ausfüllt und bestimmt nach jedesmal gleichen Zeiten den Siedepunkt, indem man die Thermometereinstellung unter leichtem Klopfen des Thermometers etwa noch eine halbe Minute lang beobachtet. Natürlich muß in der Zwischenzeit ein schwerlösliches Pulver oder eine schwerlösliche Pastille völlig in Lösung gegangen sein. Andernfalls muß man die Zwischenzeiten verlängern.

b) Verfahren beim Apparat mit elektrischer Innenheizung.

Beim Apparat mit elektrischer Innenheizung fallen metallische Siedeerleichterer fort. Für die meisten Lösungsmittel übt bereits die geheizte Platinspirale eine so ausgezeichnete, siedeerleichternde Wirkung aus, daß jedes weitere Füllmaterial überflüssig ist.

Solche Lösungsmittel sind u. a. Chinolin, Nitrobenzol, Anilin, Phenol, Wasser, Äthylalkohol, Äthyläther.

Die beschriebene Heizspirale hat einen Widerstand von zirka 5 Ohm, und man reguliert den elektrischen Strom so, daß bei einem Siedepunkt unter 100° bei 7·5 Volt Klemmspannung die Stromstärke 1·5 Ampere beträgt, was einer Wärmeentwicklung von 11·25 Watt oder 2·7 Calorien in der Sekunde entspricht. Für Wasser und höher siedende Lösungsmittel wählt man bei 10 Volt Klemmspannung 2 Ampere, entsprechend 20 Watt oder 4·8 Calorien in der Sekunde.

Für die genannten Lösungsmittel kommt man so ohne umständliche Einstellung des Siedepunktes aus, man hat nur abzuwarten, bis der ganze Apparat unter dem Schutz des äußeren Siedemantels ganz gleichmäßig durchwärmt ist und sich zu vergewissern, daß geringe Variationen der Stromstärke (bis zu etwa 0·2 Ampere) die Thermometereinstellung unbeeinflußt lassen.

Leider verhalten sich nicht alle siedenden Flüssigkeiten so ideal wie die genannten. Sie erleiden auch bei der elektrischen Innenheizung und Beibehaltung der genannten Bedingungen eine Überhitzung, die jedoch durch das Auflösen einer Substanz in vielen Fällen aufgehoben wird, so daß die vom Siedepunkt des reinen Lösungsmittels aus errechneten Werte fehlerhaft werden. Man kann dann oft eine Konstanz der errechneten Molargewichte dadurch erreichen, daß man nicht das reine Lösungsmittel, sondern

eine verdünnte Lösung als Ausgangspunkt nimmt, d. h. den Siedepunkt als Nullpunkt wählt, den man nach Einwurf der ersten Substanzmenge erhalten hat und die erste Substanzmenge selbst aus der Serienrechnung herausläßt.

Sicherer ist es, auch hier die Einstellung mit dem reinen Lösungsmittel möglichst zuverlässig zu gestalten dadurch, daß man wieder allmählich in kleinen Portionen die Heizspirale mit Tariergranaten überschichtet, die Thermometereinstellung nach jedem Einwurf beobachtet und so lange fortfährt, bis eine wesentliche Änderung nicht mehr zu konstatieren ist. Man bedenke, daß nur die Füllmaterialschicht über der Heizspirale wirksam sein kann.

Im Anschluß an eine derartige Einstellung des Siedepunktes erfolgt die Bestimmung mit gelöster Substanz in einer Serie genau wie beim Apparat mit Außenheizung.

Der Apparat mit elektrischer Innenheizung ist allgemein anwendbar, außer für wässerige Lösungen solcher Substanzen, die durch Elektrolyse zersetzt werden.

c) Verfahren beim Dampfstromapparat.

Beim Dampfstromapparat erfolgt eine Serienbestimmung dadurch, daß bei konstanter Menge an gelöster Substanz die Menge des Lösungsmittels im inneren Siederohr allmählich vermehrt wird und dabei der Siedepunkt von Zeit zu Zeit unter gleichzeitiger Feststellung der Lösungsmittelmenge abgelesen wird.

Man hat es in der Hand, die Vermehrung des Lösungsmittels im inneren Siederohr schneller oder langsamer zu gestalten, je nachdem man das Kondensat aus dem Kühlrohr in Stellung der Fig. 549 nur zum Siederohr oder in Stellung der Fig. 548 nur zum Dampfmantel zurückfließen läßt. Ohne das Sieden im Mantel zu unterbrechen, kann man die Dampfdurchfuhr und die Bewegung im Siederohr dadurch aufheben, daß man in Stellung der Fig. 547 Druckausgleich zwischen Innen und Außen herstellt und gleichzeitig das Kondensat in dem Mantel zurückfließen läßt. Hierdurch ist es möglich, das Flüssigkeitsniveau im Innern an der Skala (Fig. 546) abzulesen.

Man beschickt den Siedemantel mit etwa 30 bis 40 cm^3 Lösungsmittel und läßt in Stellung Fig. 549 lebhaft sieden, wobei sich das Siederohr ziemlich rasch anfüllt.

Man gibt dem Kühlrohr von Zeit zu Zeit die Stellung Fig. 548, jedoch nur dann, wenn genügend Flüssigkeit in Innern ist, um die Thermometerkugel gut zu umspülen. Sodann wird der Stand des Thermometers — unter leichtem Klopfen — abgelesen und das Kühlrohr in die Stellung Fig. 547 gebracht, wobei die Ablesung des nunmehr ruhigen Niveaus erfolgen kann. In Stellung Fig. 549 wird dann das Aufdestillieren fortgesetzt.

Die Siedepunkte mit den zugehörigen Flüssigkeitsniveaus im Innern trägt man zweckmäßig graphisch auf.

Man wiederholt diese Aufnahme, nachdem man mit dem Gummiball (Fig. 546) in der Stellung Fig. 549 die Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Dampfmantel zurückgeführt hat, wobei der Brenner unter dem Apparat weggenommen wird.

Man überzeugt sich von der Konstanz der gewonnenen Niveausiedepunktskurve.

Hierauf wird in das wieder entleerte innere Siederohr durch den Thermometertubus die einmalige, abgewogene Substanzmenge (je nach Löslichkeit 0·5 bis 1 g) eingeworfen und das Aufdestillieren noch einmal wiederholt in der vorhin geschilderten Weise.

Man erhält jetzt zu den einzelnen Niveaus die durch die gelöste Substanz erhöhten Siedepunkte, deren Differenzen zu den entsprechenden Niveausiedepunkten des reinen Lösungsmittels die Siedepunktserhöhungen darstellen, die in Rechnung zu setzen sind. Im Verlaufe der Serie nehmen hier die Siedepunktserhöhungen natürlich ab, weil die Lösung immer verdünnter wird.

Wenn die Skala nach Kubikzentimeter Inhalt des Siederohres ausgewertet worden ist, braucht man das jeweilige Gewicht des Lösungsmittels nicht unbedingt zu kennen. Man kann vielmehr die ebullioskopische Konstante auf das Volumen der Lösung (1000 cm^3) beziehen und die folgenden Gleichungen zur Rechnung benutzen:

$$C_V = \frac{m \,.\, \Delta \,.\, V}{1000\, g} \qquad m = \frac{1000\, C_V \,.\, g}{\Delta \,.\, V},$$

worin V die jeweils abgelesenen Kubikzentimeter bedeuten, in denen g Gramm Substanz gelöst sind.

Zwar kann man auch mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Lösungsmittels und der Lösungen beim Siedepunkt das Gewicht des Lösungsmittels berechnen oder sich auf eine einzige Bestimmung mit gelöster Substanz beschränken, die abgekühlte Lösung sorgfältig abpipettieren und aus ihrem Gewicht nach Abzug des Gelösten das Gewicht des Lösungsmittels erhalten. Da aber, wie erwähnt, die Siedepunktserhöhungen im Dampfstromapparat der Theorie gegenüber leicht zu klein ausfallen, empfiehlt es sich, die Volumkonstante C_V mit einem zweifelsfreien gelösten Stoff empirisch zu bestimmen, um sie dann für Molargewichtsbestimmungen in demselben Lösungsmittel und mit dem gleichen Dampfstromapparat anzuwenden.

d) Besondere Bemerkungen zur Siedemethode.

Die Siedemethode ist schneller und bequemer auszuführen als die Gefriermethode; da sie bei durchschnittlich höheren Temperaturen arbeitet, ist die Löslichkeit von Substanzen in den

siedenden Lösungsmitteln im allgemeinen größer, und es ist leichter möglich, zweckmäßige Konzentrationen zu erreichen.

Demgegenüber kann nicht geleugnet werden, daß die Siedemethode der Gefriermethode an Präzision nachsteht. Nur unter genauester Einhaltung der gegebenen Vorschriften kann die Überhitzung auf einen unschädlichen Betrag herabgesetzt werden. Manchmal aber bleibt, namentlich beim reinen Lösungsmittel, eine gewisse Überhitzung hartnäckig bestehen, und eine Konstanz des Thermometers kann einen richtigen Siedepunkt vortäuschen. Wenn nun, wie das häufig geschieht, durch Auflösen der ersten Substanzmenge die Überhitzung aufgehoben wird, fällt die erste Siedepunktserhöhung zu klein, das daraus berechnete Molargewicht zu groß aus. Man wird daher öfter als bei der Gefriermethode auf die Berechnung der Gesamtserie verzichten müssen und den ersten Wert in der beschriebenen Weise ausschalten. Da man von vornherein über diese Fehler nichts weiß, werden sie erst durch eine Probeberechnung aufgedeckt.

Das Gesagte gilt für Außenheizung mit Gasflamme und für elektrische Innenheizung. Wie beim Dampfstromapparat umgekehrt mit einer Unterkühlung gerechnet werden muß und wie man den Fehler durch Benutzung einer für den Apparat und das vorliegende Lösungsmittel empirisch bestimmten Volumkonstante aufheben kann, ist bereits geschildert worden.

Ferner ist der Siedepunkt abhängig vom Atmosphärendruck; größere Schwankungen während der Ausführung einer Serie können die Resultate merklich entstellen. Man verzichte daher bei starken Gewitterstürmen u. dgl. auf die Bestimmung.

Wie man sich gegebenenfalls unter Benutzung des früher erwähnten Manostaten vom Atmosphärendruck unabhängig machen kann, möge aus der Literatur ersehen werden[1]).

Eine weitere Fehlerquelle kann darin gesehen werden, daß die Flüssigkeit strenggenommen nicht unter dem Atmosphärendruck siedet, sondern die Dampfblasen außerdem den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit selbst überwinden müssen und daß das Thermometer einen um so höheren Siedepunkt anzeigen wird, je tiefer es in die Flüssigkeit einsinkt. Durch das Füllmaterial beim Einstellen des Siedepunktes drückt man das Flüssigkeitsniveau in die Höhe, und tatsächlich beobachtet man beim Einstellen manchmal nach ursprünglichem Sinken ein Wiederansteigen des Siedepunktes. Da während der Bestimmungsserie an dem Füllmaterial nichts mehr geändert wird, hat man es mit einem

[1]) *E. Beckmann* und *O. Liesche*: Zeitschr. f. physik. Chem. **88**. 13, 23, 419; **89**. 111 (1914).

konstanten Fehler zu tun, der sich in den Siedepunktsdifferenzen aufhebt.

Der portionsweise erfolgende Substanzeinwurf vergrößert jedoch auch die Höhe der Flüssigkeitssäule und damit den hydrostatischen Druck. Es hat sich aber herausgestellt, daß in der durch Sieden lebhaft bewegten Flüssigkeit der Einfluß auf den Siedepunkt kleiner ist, als theoretisch zu erwarten wäre, wenn die Flüssigkeit ruht. Da nun selbst der theoretische Fehler im allgemeinen nur etwa 1% der beobachteten Siedepunktserhöhung beträgt, kann der wirkliche Fehler praktisch vernachlässigt werden.

* * *

Endlich sei noch auf die experimentelle Bestimmung des Teilungskoeffizienten α hingewiesen für den Fall, in dem der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel flüchtig ist und die korrigierte Gleichung

$$m = \frac{1000\, C \,.\, g\, (1 - \alpha)}{\Delta \,.\, G}$$

benutzt werden muß. Zu diesem Zweck ist ein Apparat konstruiert worden, in dem sich zwischen einem äußeren Siedegefäß und einem inneren Sammelgefäß für das Kondensat nach längerem Sieden (etwa einer Jod-Benzol-Lösung) ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, derart daß die Konzentration der Lösung im Sammelgefäß der Konzentration des Dampfes genau entspricht, der mit der außen siedenden Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Zur Orientierung möge die Abbildung des Apparates genügen (Fig. 550); seine genaue Beschreibung würde an dieser Stelle zuweit führen; sie möge der Literatur entnommen werden[1]).

Fig. 550. Apparat zur Bestimmung der Werte (1/6 wirklicher Größe).

3. Molare Siedepunktserhöhung C einiger wichtigen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt °C	C (bezogen auf 1000 g)
Wasser	100	0·511
Aceton	56·3	1·725
Acetonitril	81·3	1·3

[1]) *F. Beckmann*: Zeitschr. f. physik. Chem. **58**. 550 (1907).

Lösungsmittel	Siedepunkt °C	C (bezogen auf 1000 g)
Ameisensäure	101	2·4.
Ameisensäureäthylester	53·8	2·18
Ameisensäuremethylester	32·3	1·505
Amylalkohol (iso)	131·5	2·58
Amylalkohol (tertiär)	102	2·26
Anilin	184·3	3·69
Äthylalkohol	78·4	1·20
Äthyläther	35·6	2·16
Äthylbromid	37·7	2·53
Äthylenbromid	130	6·43
Äthylenchlorid	82·3	3·12
Äthylidenchlorid	57	3·20
Äthyljodid	72·2	5·01
Benzol	80·2	2·57
Benzonitril	191	3·65
Chinolin	232	5·33
Chloralhydrat	97·5	2·28
Chloroform	61·2	3·88
Cyclohexan	81·5	2·75
Cymol	173	5·34
Eisessig (absolut trocken)	118·5	3·07
Essigsäureanhydrid	136·4	3·53
Essigsäureäthylester	75·5	2·79
Campher	204	6·09
Menthon	206	6·18
Menthol	212	6·15
Methylal	41	2·04
Methylalkohol	67	0·84
Methyljodid	41·2	4·19
Naphthalin	218	5·80
Nitrobenzol	210·9	5·27
Phenol	182·1	3·60
Piperidin	105	2·84
Propionitril	97	1·87
Propylalkohol (normal)	97·3	1·73
Pyridin	115·8	2·687
Schwefelkohlenstoff	46·3	2·29
Tetrachlorkohlenstoff	78·5	4·88
p-Toluidin	198	4·14
Trimethylcarbinol	82·5	1·77

Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Fritz Pregl.

Von **Hans Lieb**, Graz.

(Mit 4 Abbildungen.)

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes mit 10 bis 15 *mg* einer Substanz nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung war die Verminderung der Menge des Lösungsmittels um den zehnten Teil auf etwa 1·5 cm^3 notwendig. Hierfür war aber auch eine entsprechende Verkleinerung des Siedegefäßes und des *Beckmann*schen Thermometers erforderlich, welche Apparate auf Anregung des Herrn *Prof. Pregl* von der Firma *Siebert & Kühn* in Kassel in sorgfältiger Ausführung hergestellt wurden[1]). Dazu mußte ein Apparat konstruiert werden, der es gestattet, unabhängig von Luftströmungen Konstanz des Siedepunktes zu erzielen, was aber erst dann erreicht werden konnte, als das Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, fallen gelassen und die Anordnung so getroffen wurde, daß durch Anbringen ineinandergesteckter Glasröhren und Glaszylinder eine in gleichmäßiger Bewegung befindliche erwärmte Luftmasse am Siedegefäß vorbeistreicht. Mittels eines solchen Apparates gelingt es, das Molekulargewicht bei einer einmaligen Eintragung von 8 bis 12 *mg* zu ermitteln und auch noch durch eine zweite Eintragung die Kontrolle zu machen.

Die Aufstellung und Einrichtung des jetzt in Verwendung stehenden Molekulargewichtsbestimmungsapparates ist am besten aus den Fig. 551 und 552 ersichtlich.

An einer in einem Stativ vertikal verschiebbaren Stange sind zwei Klemmen angebracht, von denen die untere das Siedegefäß, die obere das in demselben steckende verkleinerte *Beckmann*sche Thermometer festhält. Auf der ebenfalls am Stativ befestigten horizontalen, zentral durchbohrten tellerförmigen Unterlage *T* steht ein Glaszylinder Cy_1 von 140 *mm* Höhe und 84 *mm* Durchmesser. In denselben ist ein zweiter, auf einer mit Rillen versehenen Hartgummischeibe ruhender Glaszylinder Cy_2 von 120 *mm* Höhe und 48 *mm* Durchmesser gestellt, in diesen ein dritter, oben abgeschnittener Rundbrennerlampenzylinder Cy_3 von 110 *mm* Höhe, von 36 *mm* Durchmesser an der Basis und 26 *mm* Durchmesser am zylindrischen Teil. In sein Inneres ist über der verjüngten Stelle ein Kupferdrahtnetz *Dr* einge-

---

[1]) Die Firma *Paul Haack*, Wien IX, Garelligasse 4, liefert die vollständige Apparatur für die Mikromolekulargewichtsbestimmung.

schoben, um hier den aufsteigenden Luftstrom in seinem ganzen Querschnitt gleichmäßig zu erwärmen. Über diesen innersten Zylinder ist an seinem oberen Rande mittels dreier dazwischengelegter Asbestpappestreifen ein vierter Zylinder Cy_4 von 26 *mm* Höhe und 36 *mm* Durchmesser darübergeschoben. Auf seinen oberen Rand ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas festgekittet, die ein zentrales Loch von 16 *mm* Durchmesser hat, in welches das Siedegefäß strenge hineinpaßt. Dieser vierte Zylinder ist so anzubringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des innersten Zylinders etwa 8 bis 10 *mm* absteht.

Zylinder Cy_4 wurde in neuerer Zeit mit bestem Erfolg auch aus Glimmer hergestellt und mit Messingfassungen versehen; die obere Fassung bildet gleichzeitig die Verbindung mit der durchlochten Glimmerplatte. An

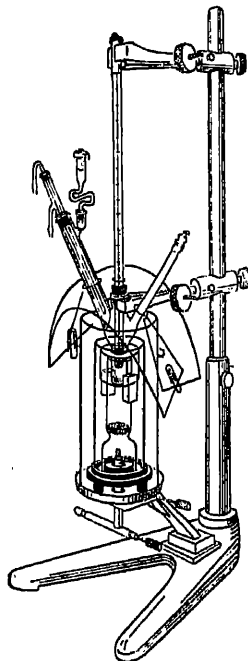
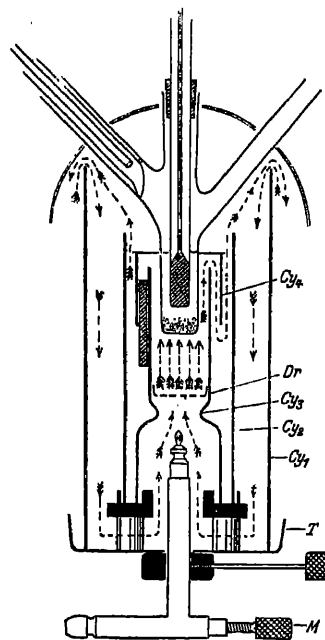



Fig. 551. Fig. 552.

der unteren sind drei hackenförmig gebogene federnde Messingstreifen befestigt, welche statt der früher verwendeten drei Asbeststreifen Cy_4 über Cy_3 konzentrisch fixieren.

Nach Ineinanderstellen der Zylinder wird der zum Erhitzen dienende, mit feiner Regulierung versehene Mikrobrenner durch die zentrale Bohrung der tellerförmigen Unterlage bereits angezündet, bis ungefähr 15 *mm* unter das kleine Kupferdrahtnetz geschoben, um die Glaszylinder vorzuwärmen, während man die Substanz herrichtet und einwägt. Vor jeder Bestimmung wird das Siedegefäß mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol sorgfältig gereinigt und unter Durchsaugen von Luft getrocknet. Dann spannt man es in die untere Stativklemme, gibt die zur Erzielung gleichmäßigen Siedens erforderlichen, frisch ausgeglühten

kleinen Platintetraeder (etwa 3 *g*) hinein, füllt aus einer ausgewogenen Pipette 1·5 cm^3 Lösungsmittel ein und senkt sofort das *Beckmann*sche Thermometer mittels eines gut eingepaßten Korkes so weit ein, daß das Quecksilbergefäß bis knapp an die Tetraeder heranreicht, ohne sie zu berühren, und klemmt sein oberes Ende in der oberen Stativklemme fest. Darauf wird sogleich der Innenkühler in Tätigkeit gesetzt und das Rohr zum Eintragen der Substanz mit dem Glasstopfen verschlossen. Durch Drehen und Verschieben der Eisenstange, an der das Siedegefäß und das Thermometer mittels der Klemme befestigt sind, senkt man diese durch die zentrale Bohrung der Glimmerscheibe so weit ein, daß das Siedegefäß von der Glimmerscheibe allseits fest umschlossen wird. Dabei ist aber darauf zu achten, daß der Zylinder mit der Glimmerscheibe nicht tiefer hinabgeschoben wird.

Gegen Luftströmungen ist die Apparatur von unten und von der Seite vollständig gesichert. Um auch von oben her einen Schutz zu haben, bringt man eine dünne, durchsichtige Zelluloidplatte an, die, wie aus der Fig. 551 ersichtlich ist, zu einem Rechteck von 200 *mm* Länge und 130 *mm* Breite zugeschnitten und mit den entsprechenden Löchern und Einschnitten versehen ist, um sie über das Siedegefäß zu stülpen und zusammenbiegen zu können. Aus der Zeichnung ist auch der Weg der durch den Mikrobrenner erhitzten Luft im Apparat zu entnehmen.

Um gleichmäßiges Sieden zu erzielen, muß erstens der Leuchtgasdruck konstant bleiben, was bei voll aufgedrehtem Haupthahn durch teilweise Drosselung des Gasstromes mittels eines dazwischen geschalteten Quetschhahnes und durch feine Regulierung der Schraube am Mikrobrenner erreicht wird. Ferner muß der Innenkühler des Siedegefäßes richtig gemacht und richtig eingeschoben werden, damit das sich dort kondensierende Lösungsmittel nicht tropfenweise zurückfließt und dadurch, besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten, ein fortwährendes Schwanken der Temperatur hervorruft. An der Spitze des Kühlers sind deshalb Glaströpfchen oder kurze Platindrahtstücke angeschmolzen, die die Wand des seitlichen Siedegefäßrohres berühren und dadurch einen ununterbrochenen Rückfluß der kondensierten Flüssigkeit ermöglichen. Schließlich muß das Lösungsmittel in starkem Sieden gehalten werden.

Konstante Temperatur wird gewöhnlich in 15 Minuten vom Beginn des Siedens erreicht. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilberfadens durch vorsichtiges Klopfen mit den Fingern oder mit einem Glasstab, der mit einem Kautschukschlauchstück überzogen ist. Die Temperatur ist erst dann als konstant anzunehmen, wenn der Quecksilberfaden, den man zur

genauen Ablesung mit einer Lupe, wie sie beim Mikroazotomete in Verwendung steht, beobachtet, innerhalb drei bis vier Minute auf 0·002° gleich bleibt.

Die Substanz wird für die Eintragung in Pastillenform gepreßt Die hierfür konstruierte Pastillenpresse (Fig. 553) besteh aus vier Teilen, einer kreisrunden Grundplatte von 45 *mm* Durchmesser die oben eben poliert ist, einer ebenso großen eben polierten Stahlplatte vo 9 *mm* Dicke mit einem zentral gebohrten, glattwandigen Loch von 2 *mm* Durchmesser, das auf der Oberseite zu einem flachen Trichter erweitert ist aus einem 8 *mm* breiten Eisenring und schließlich aus einem eisernen Stopfe mit Griff, dessen gehärteter Zapfen in die Bohrung der Stahlplatte paßt

Zur Herstellung der Pastillen legt man die durchbohrte Stahlplatte auf die Grundplatte, füllt durch die trichterförmige Erweiterung die Substanz in die Bohrung und preßt sie dort mit dem Stopfer fest zusammen, indem man mit demselben nieder-

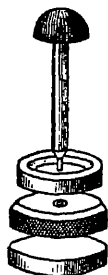



Fig. 553. Fig. 554.

drückt und die Stahlplatte dreht. Die so entstandene Pastille wird aus der Bohrung entfernt, indem man zwischen Grundplatte und durchbohrte Stahlplatte den Eisenring legt und mittels des Stopfers die Pastille aus der Bohrung herausdrückt.

Bei einer Bestimmung macht man gewöhnlich zwei Eintragungen, wozu man sich Pastillen im Gewicht von 8 bis 12 *mg* herstellt, die man in Substanzwägegläschen[1]), wie sie bei der Stickstoffbestimmung in Verwendung sind, nur mit einer Genauigkeit von 0·01 *mg* abwägt. Nach Erreichen der Konstanz des Siedepunktes trägt man sofort die eine Pastille durch das mit Glasstopfen versehene seitliche Rohr des Siedegefäßes ein und achtet dabei darauf, daß sie durch einen Schlag aus dem Wägeröhrchen möglichst tief hineingeschleudert wird und nicht etwa im seitlichen Rohr liegen bleibt. Um das Liegenbleiben der Pastille im seitlichen Rohr ganz auszuschließen, empfiehlt es sich, Wägeröhrchen von 3 bis 4 *mm* Durchmesser und einer Länge von 15 *mm* zu verwenden, die an ihrem geschlossenen Ende eine kleine seit-

[1]) Dieses Handb., Abt. I, Teil 3, S. 363 (Liefg. 16).

liche Ausbauchung tragen und an die überdies ein mindestens 150 *mm* langer, etwa 0·5 *mm* dicker Glasfaden angeschmolzen ist (Fig. 554). Das Röhrchen wird zuerst leer und hierauf mit der in die Ausbuchtung eingeschobenen Pastille gewogen. Das Eintragen der Substanz in das Siedegefäß erfolgt in der Weise, daß man das Wägeröhrchen mittels des Glasfadens möglichst tief in das seitliche Rohr einführt und durch rasche Drehung des Glasfadens zwischen Daumen und Zeigefinger die Substanz hinausschleudert. Sollte dabei der Glasfaden abbrechen, so kann das Röhrchen ohne Schaden im Siedegefäß bleiben.

Nach diesem Verfahren erhält man bei Verwendung von Lösungsmitteln, die unter 100° C sieden, gute Resultate, weil in diesen Fällen rasch Konstanz des Siedepunktes eintritt und Schwankungen kaum zu beobachten sind. Höher siedende Lösungsmittel, schon Eisessig, wirken bei der Bestimmung dann ungünstig, wenn sich Flüssigkeitstropfen an den kalten Teilen des Siedegefäßes kondensieren, von Zeit zu Zeit zurückfließen und dadurch oft beträchtliche Schwankungen des Quecksilberfadens hervorrufen. Die Siedepunktskonstanz ist in solchen Fällen nur schwer zu erreichen.

Berechnung des Molekulargewichtes.

$$M = 100 \cdot \frac{K}{L} \cdot \frac{S}{\Delta_t}.$$

M = gesuchtes Molekulargewicht; K = Siedepunktskonstante; S = Gewicht der angewendeten Substanz; L = Gewicht des Lösungsmittels; Δ_t = beobachtete Siedepunktserhöhung.

Äthyläther (Siedepunkt 35°, $d_{15} = 0·720$).

$v = 1·50\ cm^3$ $\qquad \frac{K}{L} = 19·54$

$L = 1·080\ g$ $\qquad \log \frac{K}{L} = 29086$

$K = 21·1$

Aceton (Siedepunkt 56·3°, $d_{15^0} = 0·7970$).

$v = 1·50\ cm^3$ $\qquad \frac{K}{L} = 13·96$

$L = 1·196\ g$ $\qquad \log \frac{K}{L} = 14499$

$K = 16·7$

Chloroform (Siedepunkt 61⁰, $d_{15^0} = 1{\cdot}502$).

$$v = 1{\cdot}50\ cm^3 \qquad \frac{K}{L} = 16{\cdot}27$$

$$L = 2{\cdot}25\ g \qquad \log \frac{K}{L} = 21130.$$

$$K = 36{\cdot}6$$

Äthylalkohol (Siedepunkt 78⁰, $d_{15^0} = 0{\cdot}793$).

$$v = 1{\cdot}50\ cm^3 \qquad \frac{K}{L} = 9{\cdot}664$$

$$L = 1{\cdot}190\ g \qquad \log \frac{K}{L} = 98515$$

$$K = 11{\cdot}5$$

Benzol (Siedepunkt 80⁰, $d_{15^0} = 0{\cdot}885$).

$$v = 1{\cdot}50\ cm^3 \qquad \frac{K}{L} = 20{\cdot}11$$

$$L = 1{\cdot}328\ g \qquad \log \frac{K}{L} = 30331$$

$$K = 26{\cdot}7$$

Wasser (Siedepunkt 100⁰, $d_{15^0} = 0{\cdot}99913$).

$$v = 1{\cdot}50\ cm^3 \qquad \frac{K}{L} = 3{\cdot}469$$

$$L = 1{\cdot}499\ g \qquad \log \frac{K}{L} = 54026$$

$$K = 5{\cdot}2$$

Eisessig (Siedepunkt 118⁰, $d_{15^0} = 1{\cdot}063$).

$$v = 1{\cdot}50\ cm^3 \qquad \frac{K}{L} = 18{\cdot}77$$

$$L = 1{\cdot}598\ g \qquad \log \frac{K}{L} = 27354$$

$$K = 30{\cdot}0$$

Eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Von **G. Barger**, Edinburgh.

(Mit 4 Abbildungen.)

Diese Methode[1]) ermöglicht einen genauen Vergleich der Dampfdrucke von Lösungen und beruht darauf, daß Tropfen, die man abwechselnd zwei Lösungen entnimmt, in einem geschlossenen Capillarrohr mittels eines Okularmikrometers gemessen werden; sind die Dampfdrucke nicht gleich, so findet eine isotherme Destillation und auch eine Osmose statt, welche verursachen, daß die Tropfen mit niederem Dampfdruck sich allmählich auf Kosten der zwischen ihnen liegenden Tropfen mit höherem Dampfdruck vergrößern. Durch mehrere Versuche kann man also zwei Lösungen von bekannter Molekularkonzentration finden, zwischen welche die Molekularkonzentration der in Frage kommenden Lösung liegt, und falls der Gehalt der letzteren bekannt ist, kann man das unbekannte Molekulargewicht berechnen.

Bis vor kurzem war ich der Meinung, daß die Änderungen der Tropfen ausschließlich von einem Flüssigkeitsaustausch durch Destillation herrühren, aber *K. Yamakami*[2]) hat meines Erachtens eine andere Ursache gefunden, die nach ihm drei- bis sechsmal so stark wirkt als die isotherme Destillation. Die zu beschreibende Methode der Einfüllung bewirkt, daß die Röhrchenwand zwischen zwei Tropfen durch die Lösungen benetzt wird; es bleibt eine Flüssigkeitshaut zurück, die etwa nach der Art einer halbdurchlässigen Membran wirkt, wodurch das Lösungsmittel aus der Lösung mit niedrigem osmotischen Druck in die mehrkonzentrierte Lösung hineindiffundiert; aber die gelöste Substanz diffundiert mit. Wenn man durch besondere Kunstgriffe Tropfen einführt, ohne den zwischen ihnen liegenden Teil des Röhrchens ganz zu besetzen, so findet die Tropfenänderung sehr langsam statt und bei kleinen und

---

[1]) *G. Barger*: A microscopical method of determining molecular weights. Journ. Chem. Soc. **85**. 286 (1904); Eine mikroskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**. 1754 (1904).

[2]) *K. Yamakami*: *Barger*s microscopical method of determining molecular weights part I. Biochem. Journ. **14**. 103 (1920).

mittleren Konzentrationsunterschieden ist sie unregelmäßig. Da Mitdiffundieren der gelösten Substanz erklärt, warum z. B. di Tropfenänderungen nicht aufhören, wenn man zufolge von Volum und Konzentrationsänderungen ein Gleichgewicht erwarten könnte Man würde versucht sein, anzunehmen, daß, wenn der eine Tropfe beispielsweise anfangs eine um 10% geringere Molarkonzentratio hatte als sein Nachbar und sein Volum sich um 10% verringer hat, er jetzt mindestens ebenso konzentriert sein würde, wie sei Nachbar. Trotzdem geht sein Volum oft noch weiter zurück, soga auf weniger als die Hälfte, weil er nicht nur Lösungsmittel, sonder auch gelöste Substanz an seinen Nachbar abgibt. *Yamakami* ha nur wässerige Lösungen untersucht; seine theoretischen Darlegungen nach welchen die Methode mehr ein osmotisches als ein Dampf-druckverfahren ist, dürften auch wohl für organische Lösungs-mittel gelten. Sie beeinflussen die praktische Bedeutung de Methode überhaupt nicht, wie *Yamakami* hervorhebt; er selbt hat mittels der Methode das Molekulargewicht von Alkalicaseinat bestimmt[1]).

Lösungsmittel. Im Laufe der Zeit sind etwa zwei Dutzend verschiedene Flüssigkeiten angewandt worden. Diese brauchen weder einen konstanten Gefrierpunkt, noch einen konstanten Siedepunkt zu besitzen (nur müssen die zu vergleichenden Lösungen mit derselben Probe des Lösungsmittels hergestellt werden). Man kann also z. B. Petroläther, verdünnten Alkohol und Terpentinöl ebensogut wie reine Flüssigkeiten benutzen und vor allem auch Pyridin; letzteres ist für viele Substanzen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, das aber für Siedepunktsmessungen nur schwierig zu reinigen ist.

Das Einfüllen der Röhrchen macht mit unter 50° siedenden Lösungsmitteln Schwierigkeiten und ist mit ätherischen Lösungen noch eben möglich. Siedet das Lösungsmittel oberhalb 120°, so müssen die Röhrchen in einem später zu beschreibenden Apparat erwärmt werden; diese Abänderung gestattet noch die Verwendung von Anilin und Nitrobenzol.

Als besonders geeignet lassen sich außer Pyridin Äthylacetat, Alkohol und Wasser empfehlen. In Benzol, Chloroform usw. ist bei hydroxylhaltigen Substanzen wie immer die Möglichkeit von Association zu berücksichtigen.

Als Vergleichssubstanz von bekanntem Molekulargewicht kann man die verschiedensten, nichtflüchtigen Körper benutzen. Benzil, Azobenzol und β-Naphthol sind in organischen Lösungsmitteln am meisten verwendet worden. Für Wasser ist

[1]) *K. Yamakami*: *Bargers* microscopical method of determining molecular weights part II. Its application te casein. Biochem. Journ. **14**. 522 (1920).

Rohrzucker, Harnstoff oder Borsäure vorzuziehen; im letzten Falle kommt die elektrolytische Dissoziation nicht in Betracht, und die Lösungen bleiben steril und sind unbegrenzt haltbar.

Die verschiedenen Lösungen stellt man bequem in kleinen 5 bis 10 *cm*³ fassenden Meßzylindern mit eingeschliffenem Stopfen her. Falls für eine Molekulargewichtsbestimmung nur sehr wenig Substanz zur Verfügung steht, so bereitet man deren Lösung durch Wägung in einem kleinen verschlossenen Reagensrohr.

Die Capillarröhrchen fertigt man sich aus einem etwa 12 bis 15 *mm* weiten, ziemlich dickwandigen Glasrohre an, das man zu einer etwa meterlangen Capillare auszieht; diese bricht man nach dem Kratzen mit einer neuen, scharfkantigen Feile in etwa 15 *cm* lange Stücke. Die lichte Weite der Capillare soll für organische Lösungsmittel etwa 0·9 bis 1·3 *mm* betragen. Für Wasser nimmt man, dessen größerer Oberflächenspannung entsprechend, 8 bis 10 *cm* lange und 1·5 bis 2 *mm* weite Röhrchen, bei deren Herstellung besonders auf Reinlichkeit zu achten ist.

Das Einfüllen der Tropfen in die Röhrchen erfordert eine gewisse Übung, die aber in einer halben Stunde leicht zu erreichen ist. Man hält das Röhrchen zwischen Mittelfinger, und Daumen und während man das obere Ende *B* (Fig. 555) mit dem Zeigefinger hermetisch verschließt, taucht man das untere Ende *A* in die Lösung der Substanz von bekanntem Molekulargewicht. (Zum bequemen Verschließen müssen die Röhrchen genau quer abgeschnitten sein.) Nun vermindert man den Druck des Zeigefingers auf *B* und läßt dadurch ein Säulchen von 5 bis 10 *mm* eintreten. Dann verschließt man das obere Ende wieder mit dem Finger, hält das Rohr geneigt, so daß *A* etwas höher steht als *B*, und vermindert den Druck auf *B*, so daß Luft entweicht und das eingetretene Säulchen in das Rohr hinabgleitet, bis es etwa 2 bis 3 *mm* von der Eintrittsöffnung entfernt ist. Jetzt verschließt man *B* wieder (wischt eventuell die Flüssigkeit, welche dem Ende *A* äußerlich anhaftet, ab) und berührt dann die Oberfläche der zweiten Lösung (der Substanz, deren Molekulargewicht man bestimmen will) mit diesem Ende *A*. Dieses Mal entfernt man den Zeigefinger nicht, so daß keine Luft aus dem Rohre entweicht und nur ein ganz kleiner, bikonkaver Tropfen eintritt. Man hält das Rohr abermals in schiefer Lage und läßt wie vorher die Tropfen 2 bis 3 *mm* in das Rohr hineingleiten; dann nimmt man ebenso einen kleinen Tropfen aus der ersten Lösung auf usw. Schließlich läßt man wieder ein Säulchen von 5 bis 10 *mm* Länge eintreten, und da hierzu die Oberflächenspannung meistens nicht ausreicht, taucht man das Ende *A* tiefer in die Lösung und regelt durch Verminderung des vom Zeigefinger auf *B* ausgeübten Druckes die einzutretende

Flüssigkeitsmenge. Sind alle Tropfen eingefüllt, so läßt man si
jetzt hinabgleiten, bis das letzte Säulchen 1 *cm* von der Eintritts
öffnung entfernt ist, und schmilzt letztere dann in einer möglichs
kleinen Flamme zu. Der vordere Teil des Röhrchens wird 1 bis 2 *cn*
vor dem zuerst eingetretenen Säulchen abgeschmolzen. Zur be
quemeren Handhabung klebt man die Enden der Röhrchen mittel
„Plasticine" (eine zum Modellieren benutzte Masse) oder mittel
dickflüssigen Canadabalsams auf einen Objektträger oder fixier
sie darauf mit Gummibändchen. Die Anordnung ist aus Fig. 55
ersichtlich.

Die schwarz gezeichneten Tropfen 1, 3, 5 und 7 haben ein
bekannte Molekularkonzentration; die Tropfen 2, 4 und 6 sind de
Lösung der Substanz mit unbekanntem Molekulargewicht ent
nommen. Die Nummern geben die Reihenfolge an, in welcher di
Tropfen eingetreten sind. Die Zahl der Tropfen kann eine beliebig
sein; da aber beim Einfüllen eine gewisse Mischung stattfinde
(s. u.), so verwendet man am besten keine allzu große Zahl.

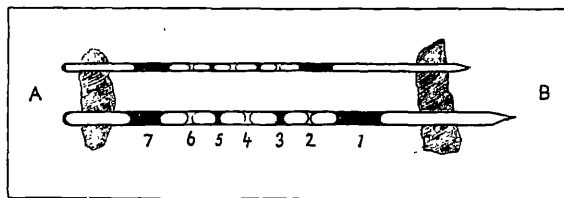



Fig. 555.

M e s s u n g der T r o p f e n. Nur die kleinen Tropfen (2 bis 6
werden gemessen; die größeren Säulchen (1 und 7) dienen zur
Verschluß und ändern sich meistens unregelmäßig beim Abschmelzer
und durch Verdampfen in die Endlufträume hinein; damit ihr
Konzentration dadurch nicht zuviel beeinflußt wird, sind sie länge
gewählt.

Zur Messung legt man den Objektträger samt Röhrchen in ein
flache Glasschale (am besten in eine quadratische *Petri*-Schale, wi
sie in der Bakteriologie benutzt wird) und gießt Wasser hinzu, bi
die Röhrchen gerade bedeckt sind. Dadurch vermeidet man di
Bewegung der Tropfen durch Ausdehnung der Lufträume infolg
ungleichförmiger Erwärmung, und zugleich verbessert man di
optische Definition. Zwischen der Unterseite der Schale und den
Objekttisch bringt man einige Tropfen Wasser, um ein gleich-
mäßiges Gleiten der Schale über den Tisch zu ermöglichen; hier-
durch wird ein beweglicher Objekttisch völlig unnötig.

Die Wahl des Mikroskopobjektes wird einerseits bestimmt
durch den Wunsch nach möglichst genauer Messung, andrerseits
muß die Dicke der Tropfen die Skalalänge nicht überschreiten. Falls

die Röhren in der oben angegebenen Weise gefüllt werden, kann man sehr gut ein Objektiv von etwa 18 *mm* Brennweite benutzen (z. B. Leitz Nr. 3). Das Okular sei stark (z. B. Leitz Nr. 4). Ein besonderes Mikrometerokular ist nicht nötig; man kann einfach eine Mikrometerplatte auf die Blende legen und letztere ein wenig verschieben, bis die Skala nach dem Einschrauben der oberen Linse scharf zu sehen ist.

Die oben angegebene Kombination vergrößert ungefähr 66mal, und falls man ein *Zeiss*sches Mikrometer mit 50 Teilungen benutzt, so hat jede Teilung einen Wert von 17 μ. Da man leicht bis auf Zehntel abliest, so bekommt man die jeweilige Dicke eines Tropfens mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 μ.

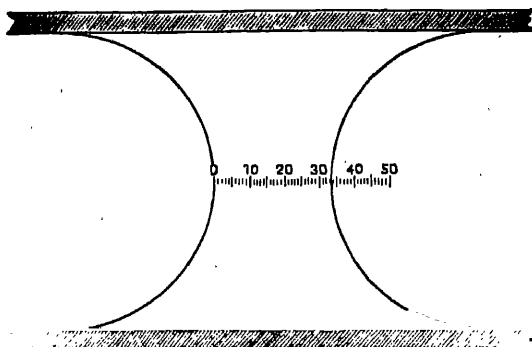



Fig. 556.

Die kleinste Dicke der Tropfen muß also kleiner sein als 0·85 *mm*, falls man ein Objektiv Leitz Nr. 3 benutzt. Da die Genauigkeit der Messung sehr groß ist, kann man auch wohl ein etwas schwächeres Objektiv benutzen.

Das Mikroskop wird auf die Achse der Capillare eingestellt; dann sind die beiden Menisken eines Tropfens sehr scharf definiert. Der Abstand zwischen ihnen ist in der Achse zugleich am kürzesten, was die Einstellung sehr erleichtert. Man verschiebt die *Petri*-Schale, bis der eine Meniskus möglichst mit dem Nullpunkt der Skala übereinstimmt, und falls das Okular mit einiger Freiheit in den Tubus paßt, kann man die genaue Übereinstimmung am leichtesten durch seitliches Bewegen des Okulars erreichen. Das Bild unter dem Mikroskop ist aus Fig. 556 ersichtlich.

Nach einem Zeitraum, der vom Dampfdruck des Lösungsmittels sowie vom Konzentrationsunterschied der Lösungen abhängt und von wenigen Minuten bis zu einem Tage wechseln kann, werden die Tropfen wieder gemessen. Alsdann ergibt sich im all-

gemeinen, daß die Tropfen der einen Lösung dünner, die der anderen dicker geworden sind. Bisweilen nehmen anfangs alle Tropfen ein wenig zu, aber in der einen Serie ist dann die Zunahme viel kleiner als in der anderen und sie hört bald auf.

Folgendes Beispiel zeigt die Änderungen von Tropfen, abwechselnd 0·25- und 0·24molar, von Harnstoff in 90%igem Alkohol. Die Zahlen geben Zehntelskalateilungen an.

Nummer der Tropfen	I	II	III	IV	V	VI	VII
Molarkonzentration	0·24	0·25	0·24	0·25	0·24	0·25	0·24
Nach 0 Minuten	—	360	364	347	384	367	—
„ 90 „	—	367	356	342	382	368	—
„ 180 „	—	372	353	350	380	369	—
Differenz		+12	—11	+3	—2	+2	

In den folgenden Beispielen sind nur die Größenänderungen angegeben.

I. Bestimmung des Molekulargewichtes von Traubenzucker, wenn das von Rohrzucker = 342 bekannt ist.

Traubenzucker in Wasser gelöst, 25·02 *g* pro Liter in den Tropfen I, III, V, VII, Rohrzuckerlösung in den Tropfen II, IV, VI.

Rohrzucker	Zeit	II	III	IV	V	VI	
0·05molar . . .	18 Stdn.	+230	—97	+71	—79	+71	+548
0·10 „ . . .	18 „	+ 26	—18	+25	—31	+30	+130
0·12 „ . . .	21 „	+ 6	— 4	+ 9	— 4	+ 4	+ 27
0·13 „ . . .	22 „	+ 8	+ 3	+ 5	— 1	+ 5	+ 16
0·14 „ . . .	22 „	— 1	0	— 2	+ 2	— 2	— 7
0·15 „ . . .	18 „	— 3	+ 8	0	+ 9	— 4	— 24
0·20 „ . . .	18 „	— 41	+55	—57	+53	—45	—251
0·25 „ . . .	18 „	— 75	+85	—81	+65	—78	—384

Die letzte Spalte zeigt die Summe der Änderungen der fünf Tropfen eines Rohres[1]). Man findet also, daß die Traubenzuckerlösung zwischen 0·13- und 0·14molar ist. Demgemäß ist das Molekulargewicht zwischen $\frac{25 \cdot 02}{0 \cdot 14}$ und $\frac{25 \cdot 02}{0 \cdot 13}$ oder 179 bis 192. Berechnet für $C_6 H_{12} O_6$ 180.

[1]) Der Tropfen Nr. III von 0·13 Molar Rohrzucker hätte kleiner werden sollen; daher ist der Zuwachs bei der Berechnung der letzten Spalte abgezogen worden.

Beim gleichmäßigen Arbeiten kann man bis zu einem gewissen Grade eine Interpolation vornehmen. Mit Hilfe der letzten Spalte findet man für die isotonische Konzentration $0{\cdot}13 + \frac{16}{16+7} \times 0{\cdot}01 = 0{\cdot}137$ und für das Molekulargewicht von Traubenzucker den genaueren Wert $\frac{25{\cdot}02}{0{\cdot}137} = 183$.

II. Bestimmung des Molekulargewichtes von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, wenn das Molekulargewicht von Triphenylmethan = 244 bekannt ist[1]). Zimmertemperatur.

Schwefel 43·3 *g* pro Liter.

Triphenylmethan	Zeit	II	III	IV	V	VI
0·155molar	. 14 Min.	+4	— 8	+6	—20	+5
0·166 „	. 35 „	—1	+18	0	+ 5	—2

Im Durchschnitt ist also 43·3 *g* pro Liter = 0·16molar und das Molekulargewicht des Schwefels $\frac{43{\cdot}3}{0{\cdot}16} = 270$. (*Beckmann* fand mit der Siedemethode im Durchschnitt 256.)

III. Indirekte Bestimmung des Gefrierpunktes von Harn[2]). Zum Vergleich wurden Borsäurelösungen von bekanntem Gefrierpunkt verwendet; die Zeit betrug 24 Stunden.

Borsäure	H	B	H	B	H	Summa
—0·7° . .	—13	+11	—12	+19	—11	—66
—0·6° . .	+12	—15	+16	—17	+20	+80

Durch Interpolation mit Benutzung der letzten Spalte findet man den Gefrierpunkt des Harnes zu $-0{\cdot}6^0 - \frac{80}{80+66} \times 0{\cdot}1^0 = -0{\cdot}66^0$.

IV. Indirekte Bestimmung des osmotischen Druckes des Zellsaftes von Salicornia ramosissima mittels Kochsalzlösungen nach *Halket*[3]).

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**. 318 (1904).

[2]) *G. Winfield*: The comparative osmotic pressure of the blood and of the urine during diuresis caused by *Ringers* fluid. Journ. Physiol. **45**. 184 (1912).

[3]) *Miss A. C. Halket*: On various methods for determining osmotic pressures. With a description of the application of *Bargers* method of determining molecular weights to the estimation of the osmotic pressure of the cell sap of plants. The New Phytologist **12**. 164 (1913).

Salzkonzentration	Na Cl	Saft	Na Cl	Saft	Na Cl
1·0molar	—	+49	—52	+69	—
1·1 „	—	+33	—11	+22	—
1·2 „	—	—11	+10	—19	—
1·3 „	—	—24	+10	—25	—

Der Zellsaft entspricht also einer 1·15molaren Na Cl-Lösung.

Bemerkungen.

Die Bedingungen für die Bildung von Tropfen, deren Dicke die Skalalänge nicht übersteigt, lassen sich durch folgende Überlegung klarstellen. Die capillare Steighöhe in offenen Röhren ist der Oberflächenspannung direkt, dem Radius des Rohres umgekehrt proportional. Da die zu messenden Tropfen aber in geschlossenen Röhren eintreten, wirkt die Kompression der Luft dem weiteren Eintritt von Flüssigkeit bald entgegen; dieser Druck hängt von der Länge der Capillare ab. Da die Oberflächenspannung von Wasser etwa zwei- bis dreimal so groß ist als die der meisten organischen Lösungsmittel, nimmt man für Wasser weite und kurze Röhren (1·5 bis 2 *mm* weit, 8 bis 10 *cm* lang), für organische Lösungsmittel sind diese Dimensionen dagegen 0·9 bis 1·3 *mm* und 15 *cm*.

Wegen der großen Oberflächenspannung vom Wasser benetzt es die Röhren weniger leicht und die Form des Meniskus kann dadurch unregelmäßig werden; deshalb müssen die Capillaren für Wasser ganz rein sein. Am besten reinigt man das Glasrohr vor dem Ausziehen mit warmer Chromsäure, Alkohol und Äther. Falls beim Einfüllen die Wassertropfen nicht genügend leicht in das Rohr hinabgleiten, kann man sich auch so helfen, daß man, nachdem ein Tropfen aufgenommen worden ist, den oberen Teil der Capillare in einer Flamme etwas erwärmt und dann das obere Ende mit dem Finger verschließt; beim Abkühlen wird der Tropfen eingesaugt.

Da bei dem Einfüllen jeder Tropfen über einen Teil des Rohres fließt, der von einem Tropfen der anderen Lösung benetzt worden ist, so findet eine Mischung statt, was den Konzentrationsunterschied vermindert, aber ihn nicht aufheben, viel weniger umkehren kann; hierdurch wird zwar die Empfindlichkeit, aber nicht die Zuverlässigkeit der Methode beeinflußt. Um diesen Einfluß so klein wie möglich zu machen, läßt man nur kleine Lufträume zwischen den Tropfen und läßt diese auch nur so weit einfließen, als zum Zuschmelzen der Eintrittsöffnung nötig ist. Bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, empfiehlt es sich, die Capillaren nicht zuzuschmelzen, sondern sie durch ein Pfröpfchen Paraffin- oder Bienenwachs zu verschließen, das man in geschmolzenem Zustande aufnimmt,

besser und noch einfacher ist ein Verschluß durch einen kleinen Pfropfen „Plasticin“, den man herstellt, indem man die Capillare in ein Stückchen dieses Materials hineinpreßt. Das Abschmelzen des vorderen, leeren Teiles des Rohres kann immer in genügender Entfernung des zuerst eingetretenen Säulchens geschehen.

Die Fehlerquellen der Methode liegen hauptsächlich in Konzentrationsänderungen der Lösungen, die vor oder bei dem Einfüllen der Tropfen entstehen. Hat man nur sehr wenig einer Lösung in einer organischen Flüssigkeit, so kann sie bei längerer Arbeitszeit Wasser aus der Luft anziehen oder auch verdampfen. Ihren Gehalt kontrolliert man dann am besten nach beendeter Bestimmung des Molekulargewichtes. Bei sehr flüchtigen Lösungsmitteln kann auch die Verdampfung während des Einfüllens stören, und dies bewirkt z. B. bei Aceton, wenn der aufgenommene Tropfen 15 Sekunden in der Eintrittsöffnung verbleibt, eine Konzentrationsänderung von etwa 10%. Da aber normalerweise der Tropfen nur während einzelner Sekunden der Verdampfung ausgesetzt ist, und die beiden Lösungen bei regelmäßiger Einfüllung gleichartig beeinflußt werden, so kommt dennoch diese Fehlerquelle beim Aceton wenig, bei den meisten anderen Lösungsmitteln kaum und beim Wasser gar nicht in Betracht.

Die gelöste Substanz darf nicht flüchtig sein, was ja auch für ebullioskopische Untersuchungen gilt. Aus diesem Grunde findet man z. B. das Molekulargewicht von Phenol in Aceton zu hoch, wenn man es mit einem nichtflüchtigen Körper, wie Salizylsäure, vergleicht.

Benutzung der Methode bei höherer Temperatur.

Der Gedanke liegt nahe, die wechselseitige Änderung der Tropfen durch Temperatursteigerung zu beschleunigen, und dies ist sehr gut möglich; nur müssen die Messungen bei ziemlich konstanter Temperatur an den erwärmten Röhrchen vorgenommen werden, da bei Kühlung das Lösungsmittel sich aus den Lufträumen auf die Wände des Röhrchens niederschlägt und so zu Unregelmäßigkeiten Anlaß gibt. Eine Einrichtung, welche die Messung bei erhöhter Temperatur gestattet, läßt sich wie folgt in jedem Laboratorium herstellen.

Fig. 557 zeigt den Apparat im Querschnitt in natürlicher Größe, Fig. 558 im Längsschnitt ($\times$ 1/3).

Ein dünnwandiges Glasrohr von etwa 25 *mm* Durchmesser wird in zwei Schenkel von 6 und 12 *cm* Länge gebogen.

Die beiden Enden werden mit Gummistopfen verschlossen; bei *A* fließt heißes Wasser ein, das bei *B* wegfließt; an diesem Ende

taucht auch ein Thermometer ein. Eine kleine Glasplatte *C* trägt die Capillaren, die durch zwei Gummibändchen festgehalten werden. Die Platte wird aus einem Objektträger hergestellt und ist gerade so breit, daß die Capillaren möglichst von der Wand des Beobachtungsrohres entfernt sind, ohne die Schärfe der optischen Messung zu benachteiligen. Bei dem Objektiv Nr. 3 von *Leitz* (Brennweite 18 *mm*) und einem Rohr von 23 *mm* lichter Weite soll die Glasplatte 16 *mm*

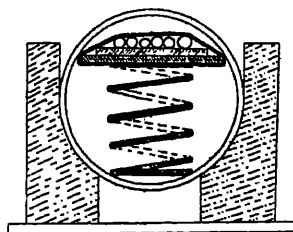



Fig. 557.

breit sein. Hier könnte man auch wohl ein schwächeres Objektiv benutzen. Die Capillaren liegen am besten mit ihren Enden auf zwei etwa $1^1/_2$ *mm* dicken Querstreifen aus Glas, die auf die Platte *C* gekittet sind; in dieser Weise sind die Tropfen ringsum von Wasser umgeben.

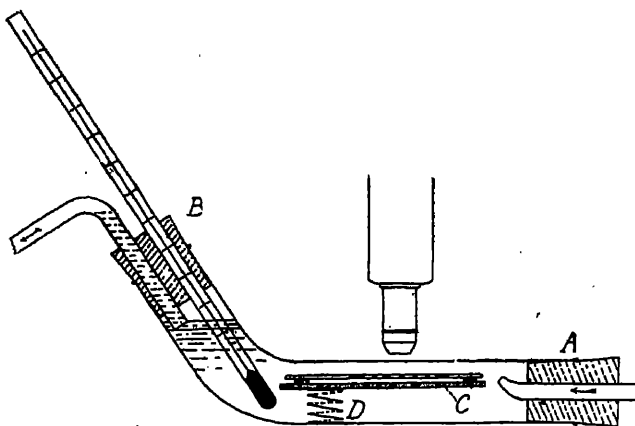



Fig. 558.

Die Platte *C* wird durch eine Spiralfeder aus Kupferdraht *D* gegen die Wand des Rohres gedrückt, und zwar befindet sich die Spiralfeder an einem Ende, wo sie die Beobachtung nicht stört. Zur bequemeren Handhabung liegt der Apparat in einem passend ausgeschnittenen Holzblock, der entweder an der Unterseite eingefettet ist oder mit Siegellack auf einer Glasplatte befestigt ist, so daß der Apparat leicht über den Mikroskoptisch gleitet. Das

kochende Wasser fließt aus einem kleinen Wasserbade mit konstantem Niveau zu, welch letzteres von einem viel größeren Wasserbad mit heißem Wasser gespeist wird. Das Abflußrohr aus Gummi hat eine Klemmschraube zur Regulierung des Wasserstromes.

Zur Ausführung einer Bestimmung bringt man die Capillaren mit den Vergleichslösungen verschiedener Konzentration in den Apparat und leitet Wasser ein, bis die Temperatur auf 70 bis 95° gestiegen ist und innerhalb 1 bis 2° konstant bleibt. Dann führt man die erste Messung aus und wiederholt sie nach 5 bis 15 Minuten. Mit Anilin und Benzaldehyd ist bei 90° für Konzentrationsunterschiede von 2 bis 3% eine halbe Stunde nötig; Nitrobenzol erfordert mehrere Stunden.

Es seien einige Beispiele angeführt.

I. Bestimmung des Molekulargewichtes von Diphenylamin 33·8 *g* pro Liter mittels Triphenylmethan in Äthylendibromidlösung.

Triphenylmethan	Zeit	T	D	T	D	T	D	T
0·21molar	10·50	—	228	281	392	328	407	—
	11·6	—	227	290	388	336	405	—
			—1	+9	—4	+8	—2	—
0·20molar	10·51	—	318	367	388	323	339	—
	11·7	—	313	371	383	331	333	—
	—		—5	+4	—5	+8	—6	
0·19molar	10·52	—	411	295	392	328	415	—
	11·7	—	420	292	403	330	420	—
			+9	—3	+11	+2	+5	

Im Mittel ist die Diphenylaminlösung also 0·195molar.

Molekulargewicht von Diphenylamin $\frac{33{\cdot}8}{0{\cdot}195} = 173$, berechnet für $C_{12} H_{11} N$ 169.

II. Bestimmung des Molekulargewichtes von Adrenalin gelöst in Eisessig bei 90° mittels Benzil[1]). 0·0732 Adrenalin in 2 *g* Eisessig.

Benzil	Zeit	B	A	B	A	B	A	B	Summe der Differenzen per 10 Minuten
0·22molar	7 Min.	—	— 3	+7	—6	+7	0	—	—33
0·21 „	7 „	—	— 3	+2	—1	+3	—2	—	—11
0·205 „	18 „	—	+ 7	—3	—2	—5	+4	—	+ 9
0·20 „	8 „	—	+ 6	—3	—3	+3	+1	—	?
0·195 „	11 „	—	+14	0	+1	—3	+9	—	+25

[1]) *G. Barger* and *A. J. Ewins*: Note on the molecular weight of epinephrine. Proc. Chem. Soc. **22**. 39 (1906).

Im Mittel ist die Adrenalinlösung also 0·2075 molar.

Molekulargewicht von Adrenalin $\frac{0{\cdot}0732}{2} \times \frac{1000}{0{\cdot}2075} = 176.$

Berechnet für $C_9 H_{13} O_3 N$ 183.

III. Bestimmung des Molekulargewichtes von Benzidin gelöst in Anilin 36·8 *g* pro Liter bei 90° mittels Benzil.

Benzil	Zeit	Bl	Bd	Bl	Bd	Bl	Bd	Bl
0·20 molar	40 Min.	—	+2	+1	+5	—1	+4	—
0·205 „	39 „	—	—2	0	—4	+1	—9	—

Im Mittel ist die Benzidinlösung 0·2025 molar.

Molekulargewicht des Benzidins $\frac{36{\cdot}8}{0{\cdot}2025} = 181{\cdot}7$; berechnet für $C_{12} H_{12} N_2$ 184.

Empfindlichkeit der Methode. Vor- und Nachteile.

Bei Zimmertemperatur braucht das Konzentrationsintervall der Standardlösungen, zwischen welchen die untersuchte Lösung liegt, nicht größer zu sein als 5%. In der ursprünglichen Beschreibung der Methode sind etwa 100 Bestimmungen in 11 verschiedenen Lösungsmitteln mit einem Durchschnittsfehler von 6% angeführt worden. Im Mittel ist auch 6 bis 7% der Fehler bei einer Anzahl Bestimmungen aus der organisch-chemischen Literatur der letzten Jahre. Bei erhöhter Temperatur mit wenig flüchtigen Lösungsmitteln wird die Genauigkeit gesteigert, und die diesbezügliche Publikation enthält etwa 30 Bestimmungen, deren Fehler im Mittel 3% beträgt. Nach einer neueren Arbeit von *Winfield*[1]) ist letztere Fehlergrenze auch bei Zimmertemperatur mit Harn und mit Blut (unter Hirudinzusatz) zu erreichen. Nach *Miss Halket* (loc. cit.) kann man in wässeriger Lösung Konzentrationsunterschiede von 0·01 molar erkennen (z. B. zwischen Na Cl von 1·58- und 1·59 molar).

Die Genauigkeit der Methode steht also kaum gegen die der Gefrierpunktsmethode zurück. Die möglichst genaue Ermittlung des Molekulargewichtes unter dem Mikroskop erfordert mehr Zeit als eine kryoskopische Bestimmung, dürfte aber bei den meisten Lösungsmitteln bequemer als eine ebullioskopische durchzuführen sein. Wenn man nur zwischen multiplen Formeln zu entscheiden hat, führt die mikroskopische Methode besonders rasch zum Ziel.

Als Vorteile sind also zu nennen die Anwendbarkeit der verschiedensten Lösungsmittel und deren Gemische und dann natürlich auch der Umstand, daß schon einige Zentigramme einer Substanz

[1]) *G. Winfield*: The comparative osmotic pressure of the blood and of the urine, during diuresis caused by *Ringers* fluid. Journ. Physiol. 45. 182 (1912).

bzw. einzelne Tropfen einer Lösung zu einer Bestimmung ausreichen. Nach *Miss Halket* kann man z. B. den osmotischen Druck des Zellsaftes eines einzigen Blattes bestimmen, indem man es zwischen den Fingern auspreßt und den Saft direkt in die Röhrchen einfüllt.

Die Nachteile liegen in einer gegen die gewöhnlichen Verfahren etwas weiteren Fehlergrenze.

Auch „die Anfertigung geeigneter Capillaren und besonders die Einfüllung der Tropfen erfordert eine gewisse Übung, dann aber bieten sich der Anwendung der . . . . . Methode keinerlei Schwierigkeiten“ (*S. Loewe*: Zur physikalischen Chemie der Lipoide. Biochem. Zeitschr. Bd. 42. S. 212 [1912]).

Zwei neuere Mikromethoden der Molekulargewichtsbestimmung[1]).

Von **K. Rast**, Würzburg.

(Mit 13 Abbildungen.)

Von den beiden im folgenden beschriebenen Mikromethoden ist die eine eine Modifikation der *Barger*schen[2]), die andere eine besonders einfache kryoskopische, die sich im Schmelzpunktsapparat ausführen läßt.

A. Verbesserte Bargersche Methode.

Da die außerordentlich schöne und einfache *Barger*sche Methode nur nach längerer Übung und bei ziemlicher Konzentration gute Resultate zu geben pflegt, wurde eine Modifikation derselben ausgearbeitet, die auch in der Hand des Ungeübten sogleich befriedigende Ergebnisse liefert. Außerdem wurde die Fehlergrenze sowohl wie die nötige Konzentration weit herabgesetzt; erstere bis unter 1%, letztere bis n/100.

Das Prinzip der *Barger*schen Methode ist folgendes: Hat man in einer Capillare Tröpfchen einer abwechselnd osmotisch stärkeren und schwächeren Lösung, so sucht sich die Konzentration derselben auszugleichen, indem von den verdünnteren Tröpfchen Lösungsmittel auf die konzentrierteren isotherm hinüber diffundiert. Die stärkeren wachsen also auf Kosten der schwächeren, was man im Mikroskop verfolgen kann; bei Wasser dauert es Tage, bei Alkohol Stunden, bei noch flüchtigeren Lösungsmitteln Minuten. Man kann auf diese Weise eine Objektlösung für osmotisch stärker oder schwächer als eine bekannte Vergleichslösung eines anderen Stoffes erklären, in eine osmotische Skala einordnen und nötigenfalls durch eine zweite Unterteilung die Grenzen noch enger ziehen. So erfährt man die Normalität der Lösung.

---

[1]) Frühere Veröffentlichungen hierüber: Chem. Ber. **54**. 1979 (1921); **55**. 1051 (1922); **55**. 3727 (1922).

[2]) *Barger*: *Abderhaldens* Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden; Chem. Ber. 37, 1754 (1904).

Ein unscheinbarer, aber großer Vorzug dieser Methode, den mit ihr keine andere teilt, ist der, daß sie keine peinlich gereinigten und getrockneten Lösungsmittel erfordert, ja sogar beliebige Gemische als Lösungsmittel zu verwenden gestattet; ist es ja doch nur notwendig, daß Objekt- und Vergleichslösung aus der gleichen Flüssigkeit hergestellt werden. Auch *Barger* hebt schon mit Recht als einen Hauptvorzug hervor, daß sie das alle organischen Körper leicht lösende Pyridin zu verwenden gestattet, das für ebullioskopische Zwecke sehr schwer genügend rein zu erhalten ist und für kryoskopische unbequem tief gefriert.

Der schwächste Punkt liegt in den sehr kleinen Änderungen der etwa halbmillimeterlangen Tröpfchen, die dem Anfänger die Entscheidung über Zu- oder Abnahme der Tröpfchen sehr schwer macht. Die unumgängliche Forderung, im Gesichtsfelde 0·1 Teilstriche — etwa scheinbare 0·1 *mm* — richtig zu schätzen, werden überdies viele Augen ablehnen müssen. Es mag hier gleich bemerkt werden, daß die im folgenden mitgeteilten Zahlen ganze (kleine) Teilstriche eines 50teiligen Okularmikrometers bedeuten, während unter *Bargers* Zahlen (geschätzte) Zehntel dieser Größe zu verstehen sind.

So kommt es nach *Bargers* Belegsbeispielen vor, daß im Gebiet von vier Vergleichskonzentrationen die Änderungen lediglich einige solche Zehntel betragen, so daß das Ergebnis besonders dem Anfänger etwas verschwommen erscheint. Ferner sind nach *Bargers* Methode leichtflüchtige Lösungsmittel, wie Pentan, Äther usw., unverwendbar, da sich die winzigen Tröpfchen schon während des Einfüllens stark konzentrieren. Auch die unvermeidliche Verunreinigung der Tropfen durcheinander, welche eintritt, wenn sie nacheinander die Röhre hinabgleiten, gleicht die Konzentrationen etwas aus und verringert die Empfindlichkeit der Methode, wenn sie auch den Sinn der Differenz niemals umkehren kann.

Diese Schwächen legten folgenden Gedanken nahe: Wenn es gelingt, statt der vielen kleinen Tropfen einen einzigen von einigen Zentimetern Länge zu verwenden, wird die Methode gleichzeitig viel empfindlicher und viel einfacher. Denn die Längenveränderung wird möglicherweise verhundertfacht, das Füllen der Röhren weitgehend vereinfacht und die Zahl der nötigen Ablesungen auf zwei oder sogar nur eine verringert; letzteres, wenn es gelingt, den Tropfen an einem Ende festzulegen. Außerdem müßten die großen Tropfen gegen Verunreinigung durcheinander viel unempfindlicher sein, und endlich müßten sie die Verwendung von viel flüchtigeren Lösungsmitteln als bisher gestatten.

Durch die vorliegende Modifikation wird dies alles verwirklicht. Insbesondere steigen die Veränderungen der Tropfen in

vielen Fällen bis zu 1000 Teilstrichen (10 *mm* absolut) an, werden also manchmal mit bloßem Auge leicht sichtbar und bleiben auch in unmittelbarer Nähe des isotonischen Punktes selten unter 10 Teilstrichen. Weiterhin kann mit dem sehr flüchtigen Pentan noch äußerst genau gemessen werden.

Für so lange Tropfen reicht das Gesichtsfeld natürlich nicht aus; doch kann diese Schwierigkeit durch eine besondere Anordnung umgangen werden.

Beschreibung der Methode.

Die wirkliche Länge der Tropfen ist an sich gleichgültig; es interessieren hier nur ihre Änderungen. Darum genügt es, wenn ein Ende festgelegt wird, das andere gegen eine Strichmarke zu messen, die man in der Nähe des Meniscus anbringt. Eine solche Marke, die gleichzeitig mit dem Meniscus im Gesichtsfeld scharf erscheint, herzustellen, ist allerdings nicht möglich, aber auch gar nicht nötig; es genügt ja vollauf, wenn Meniscus und Marke nacheinander scharf eingestellt werden können, da das Okularmikrometer zwischen beiden vermittelt. Als Marke dient ein Strich auf einem Glasstreifen („Meßplatte"), auf den die Capillare aufgeklebt wird.

Das Festlegen des einen Tropfenendes endlich beruht auf folgender Erscheinung: Wenn man eine Capillare nochmals (bis auf Haarfeinheit) auszieht, dann in der feingezogenen Strecke abbricht, Flüssigkeit in dieselbe einschießen läßt und schließlich mit dem feinen Ende den Saum einer Flamme berührt, so schmilzt dasselbe zu, ohne daß die Flüssigkeit zurückweicht; es bildet sich nur ein winziges Bläschen, und der Flüssigkeitstropfen ist unverrückbar festgelegt.

Meßplatten. Man verwendet Glasstreifen, 1 *cm* breit, 17 *cm* lang, 6 bis 8 *cm* vom einen Ende wird eine feine Strichmarke mit Flußsäure in bekannter Weise eingeätzt. Die Meßplatten tragen wasserbeständige Nummern (mit Paraffin aufgeklebt und überzogen).

Petri-Schalen. Zur Verbesserung der optischen Definition und des Wärmeausgleiches mißt man nach *Barger* die Röhrchen in eine mit Wasser gefüllte *Petri*-Schale eingelegt. Eine solche ist leicht zu fertigen, indem man auf einen Glasstreifen, 4 *cm* breit, 20 *cm* lang, vier Glasstäbe als Rand mit Wachs aufklebt. Solche Streifen sind nie ganz eben; die konkavere Seite des Streifens soll nach unten gekehrt sein, da sie sich auf dem anzunässenden Objekttisch strenger schiebt.

Capillaren. Diese sollen 0·5 bis 1·2 *mm* äußere Dicke haben, 20 bis 30 *cm* lang und glatt abgeschnitten sein. Die Her-

stellung erfolgt durch zwei Personen aus gewöhnlichen Glasröhren; ein Auszug liefert 3 *m* Capillare. Es ist nicht notwendig, daß dieselben überall gleich dick sind; es ist sogar bequemer, wenn sie sich an einem Ende etwas erweitern[1]).

M i k r o s k o p. Man verwendet ausschließlich Objektiv 3, Okular 4 (*Leitz*). (Vergrößerung: 105fach.) Dem entspricht *Zeiss*: Okular 3, Objektiv B.

Ausführung.

(Skala der Vergleichslösungen s. u.)

F ü l l e n d e r C a p i l l a r e n. Die Capillaren müssen an einem Ende (dem weiteren, wenn ungleich dick) vollkommen glatt abgeschnitten sein, was mit Hilfe des Glasmessers[2]) leicht zu erreichen ist; andernfalls ist ein Verschließen unmöglich. Man verschließt die Capillare rechts mit dem angehauchten Finger, läßt durch Lüften des Fingers links etwa 4 *cm* Objektlösung (Untersuchungslösung) aufsteigen, dann durch Heben und Neigen 3 bis 4 *mm* Luftblase und schließlich etwa 4 *cm* Vergleichslösung eintreten. Diese läßt man 4 *cm* weit ins Rohr hereingleiten, schmilzt rechts zu und zieht das linke Ende fein aus (über einem 3 *mm* hohen Flämmchen erhitzen und außerhalb desselben ohne Hast ausziehen). Dann bricht man links ab, so daß 2 *cm* des Ausgezogenen stehen bleiben, und schmilzt dies am Ende zu. Dann zieht man auch rechts fein aus, bricht rechts ebenso lang ab und läßt die Flüssigkeit zurücksinken, bis sie in die feine Spitze links einschießt, deren zugeschmolzenes Ende vorher mit dem Fingernagel wieder abgebrochen wurde. Dann berührt man den Saum einer 3 *cm* hohen Flamme, bei Pyridin oder anderen höher siedenden Lösungsmitteln dagegen die F l ä c h e einer vollen Schnittbrennerflamme, erst mit dem linken äußersten Ende, dann mit dem rechten. Hierbei weicht links die Flüssigkeit nicht zurück; es bildet sich nur ein winziges Bläschen an der Spitze, und der Tropfen ist unverrückbar festgelegt. (Prüfung durch Hereinblasen am rechten Ende: Es darf links kein Tropfen austreten.) Das Ausziehen und Zuschmelzen des rechten Endes wird meist einmal wiederholt, da das leere Ende zu lang ist. Als Brenner dient zu dieser Arbeit ein Bunsenbrennerunterteil mit freier Düse oder besser ein Lötrohr, aus dem Gas strömt; über den Gasschlauch, unmittelbar am Brenner, kommt ein Schraubenquetschhahn. Jede Capillare, deren Füllung nicht beim ersten Versuch richtig gelingt, wird sofort verworfen.

---

[1]) Die Apparatur ist auch zu beziehen von *Goetze*, Leipzig, Nürnbergerstraße 56.

[2]) Glasmesser werden an den braunen, feinkörnigen Carborundwetzsteinen, die jetzt im Handel sind, abgezogen. Man halte sich stets zwei scharfe Glasmesser bereit.

Man füllt eine Serie Capillaren mit Objektlösung und Vergleichslösung aus der Ampullenskala (s. u.).

Messen. Jede Röhre wird dann auf eine der numerierten Meßplatten gelegt, so daß das Ende des festgelegten Tropfens möglichst nahe der Strichmarke liegt, und mit warmem, weichem Wachs[1]) rechts und links gut festgeklebt. Das Ganze legt man — Capillare nach unten — in eine der *Petri*-Schalen ein und füllt dieselbe halb mit destilliertem Wasser, das im Zimmer gestanden hat. Dann setzt man die Schale auf den mit einigen Tropfen Wasser angefeuchteten Objekttisch eines Mikroskops (auf dem feuchten Tisch schiebt sich die Schale strenger als auf trockenem). Nach fünf Minuten mißt man mittels des Okularmikrometers den Abstand der Mitte des Meniscus von der Marke. Die beiden Bilder erscheinen nicht gleichzeitig scharf, wohl aber nacheinander. So mißt man die Skala durch. Man kann sich aber die Arbeit dadurch

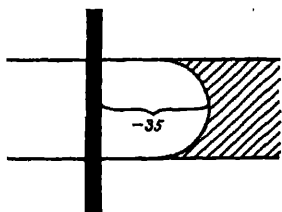
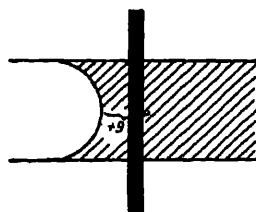



Fig. 559. Fig. 560.

vereinfachen, daß man in erster Versuchsreihe („Serie") immer eine Nummer der Skala überspringt und die in Betracht kommende Nummer später nachholt („zweite Serie").

In erster Serie kann man bei Aceton schon nach einem Tage die zweite Messung vornehmen, in zweiter nach 3 Tagen, bei Pyridin in erster Serie nach 3, in zweiter nach 8 Tagen.

Es ist prinzipiell gleichgültig, ob der Objekt- oder der Vergleichstropfen festgelegt und gemessen wird; wir wählen den Vergleichstropfen (rot).

Man beachte beim Ablesen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man fehlendes (Fig. 559) oder überschüssiges (Fig. 560) Ende des Tropfens bis zur Strichmarke mißt und rechne ersteres dementsprechend negativ!

Die Veränderungszahlen bilden durchaus nicht immer eine gerade Linie; dies kommt von der wechselnden Größe der Luftblase her; der Sinn der Veränderung ist jedoch stets richtig.

---

[1]) Als noch geeigneter empfiehlt *Pringsheim* (Chem. Ber. **55.** 1412) schmale Streifen von Leukoplast. Ich kann mich diesem Vorschlag anschließen.

Es kommt sehr auf Sicherheit der Vermeidung von Verwechslungen an. Man wählt deshalb eine Vergleichslösung von anderer Farbe als die Objektlösung besitzt und wendet die zu messenden Tropfen stets auf dieselbe Seite, z. B. die linke, so daß sie also im Gesichtsfeld rechts erscheinen. Als Lösungsmittel sind alle niedrigsiedenden geeignet, insbesondere auch Äther, Petroläther, Essigäther, Benzol und Alkohol.

Herstellung der Objektlösungen. Bei geringer Substanzmengen ist die Fehlergrenze nicht mehr durch die Molekulargewichtsbestimmung, sondern durch die Herstellung der Objektlösung bedingt. Diese geschieht bei kostbaren Substanzen in einer dünnwandigen Glasröhre von 3 *mm* Lumen und etwa 8 *cm* Länge, die an einem Ende zugeschmolzen, am anderen zweckmäßig etwas erweitert ist (Fig. 561).

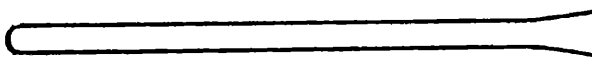



Fig. 561.

Das Einfüllen der sorgfältig getrockneten Substanz, die auf einem Uhrglas liegt, geschieht mittels eines Hornspatels. Durch leichtes Auffallenlassen der senkrecht in der Hand gehaltenen Röhre auf die Tischplatte schüttelt man die Substanz reinlich zu Boden. Ist die Substanz wirklich trocken, so bleibt nichts an

Fig. 562.

den Wänden hängen, außer wenn die Substanz stark elektrisch ist. Die letztere unangenehme Eigenschaft kann man ihr meist nehmen durch Befeuchten mit Äther und sorgfältiges Abdunstenlassen des letzteren. Das Wägen geschieht auf der gewöhnlichen analytischen Wage. Nach dem Abwägen der Substanz wird der obere Teil der Röhre, der innen absolut sauber sein muß, in der Schnittbrennerflamme auf etwa 2 *mm* Lumen ausgezogen und abgeschnitten (Fig. 562).

In das so vorbereitete Röhrchen wird dann mittels einer nur einmal zu verwendenden Capillarpipette (frisch ausgezogenen Glasrohres) das Lösungsmittel eingewogen. Das abgeschnittene Ende wird zweckmäßig mit auf die Wagschale gelegt, damit sich die Tara nicht ändert. Man verwendet etwa 10 *mg* Substanz[1]) und

[1]) Man kommt auch schon mit bedeutend geringeren Mengen aus, muß aber dann auf der Mikrowage wägen.

sucht eine der eigenen Schätzung nach etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ normale[1]) Lösung zu erzielen. Dann schmilzt man das Röhrchen zu und kann nun natürlich auch erwärmen, was vorher zu vermeiden ist, wenn das Lösungsmittel nicht streng konstant siedet, also sich fraktionieren kann. Steht ein etwa 10 *mg* schwerer Kristall zur Verfügung, so ist die reinliche Herstellung der Lösung natürlich erleichtert.

S k a l e n. Sehr geeignete, haltbare Skalen stellt man dadurch her, daß man sie auf langhalsige Ampullen füllt. Eine solche hat etwa 2 cm^3 Inhalt und einen Hals von etwa 16 *cm* Länge und solcher Weite, daß man eine Capillare eben noch bequem einführen kann; nach jedesmaligem Gebrauch wird der Hals zugeschmolzen. Sie werden aus Glasrohr von 2 bis 2·5 *mm* lichter Weite durch Aufblasen einer Kugel gefertigt (Fig. 563). Zur Füllung evakuiert man die Ampullen und schmilzt den Hals an einer verengten Stelle ab. In eine Flasche eingestoßen füllen sich diese Ampullen von selbst, indem die Spitze abbricht. Dieser gibt man zweckmäßig eine etwas gebogene Form und ritzt sie vorher mit dem Glasmesser etwas an. Der Hals ist durch eine Capillare leerzusaugen. Ist Flüssigkeit in den Hals gedrungen, die nicht in die Kugel zurückfließt, so läßt sie sich durch Beklopfen des Halses in senkrechter Stellung wieder in die Kugel bringen. Dies ist für reinliches Arbeiten notwendig. Die Lösungen werden einzeln auf der chemischen Wage hergestellt (für das Lösungsmittel genügt die halbanalytische).

Jeder Skala gibt man einige Ampullen Originallösungsmittel bei zur Herstellung der Objektlösungen. Es ist unumgänglich notwendig, für diesen Zweck das Lösungsmittel derselben Flasche zu verwenden, aus der es zur Herstellung der Vergleichslösungen (also der Skala) entnommen wurde.

T e m p e r a t u r k o n s t a n z. Um gute Resultate zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, in einem Raume von konstanter Temperatur, also in einem K e l l e r zu arbeiten. Diese Forderung ist nicht immer leicht zu erfüllen, denn die hellen, luftigen Keller der modernen Institute sind alle ungeeignet. Gute Temperaturkonstanz zeigen nur enge, gewölbte Haushaltungs-

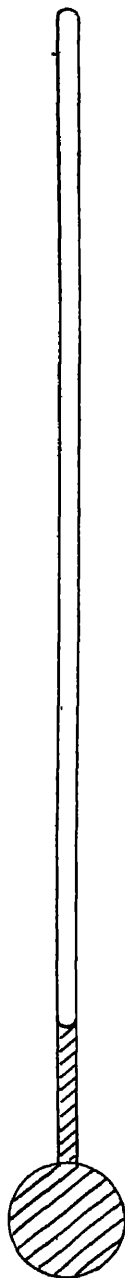



Fig. 563.

[1]) Unter Normalität ist wie bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu verstehen 1 Mol. im Kilogramm Lösungsmittel.

keller mit wenigen, leicht zu verschließenden Öffnungen oder, wo solche verfügbar sind, die unter diesen Gesichtspunkt gebauten Keller der physikalischen Institute. Die Tagesschwankung der Temperatur muß unbedingt unter 1° bleiben. Mißerfolge sind fast immer auf Außerachtlassung dieser Forderung zurückzuführen. Will man das Mikroskop nicht dauernd der Kellerluft aussetzen, so bringt man es nur für die Messungen in den Keller; es nimmt die Temperatur desselben sofort an. Zur Beleuchtung genügt schon eine ganz schwache Lichtquelle, ein Kellerfenster, eine Laterne o. dgl., da man ja nur eine gut sichtbare Skala abzulesen hat. Die Capillaren werden außerhalb des Kellers gefüllt, dann sofort in den Keller gebracht, in demselben einige Tage aufbewahrt und täglich gemessen.

Es ist nicht nötig, für jede Meßplatte eine eigene *Petri*-Schale zu verwenden. Es genügt vielmehr, die Meßplatten zusammen in eine große Porzellanschale mit Wasser zu legen und sie nur zur Messung in die *Petri*-Schale zu bringen.

Erhält man aus irgendeinem Grunde Störungen der Resultate, so suche man die Veränderungen von beiden Seiten her zu erzielen, d. h. man mache einmal den Vergleichs- und einmal den Objekttropfen zum gemessenen. Sie müssen sich dann im entgegengesetzten Sinne ändern.

Belegsbestimmung (von einem Praktikanten ohne Vorübung ausgeführt):

Objektlösung: Naphthalin in Essigäther 0·45 n. Skala: Azobenzol in Essigäther 0·1, 0·3, 0·4, 0·5, 0·7 n. *A* = Ablesung nach fünf Minuten, *B* nach zwölf Stunden (Mikrometerteilstriche).

	0·1	0·3	0·4	0·5	0·7 n
A	— 40	— 49	— 38	— 37	— 21
B	+ etwa 100	0	21	— 56	etwa — 90
Änderung	+ 140	+ 49	+ 47	**— 18!**	**— 69!**

Die Normalität liegt also zwischen 0·4 und 0·5.

2. Serie.

	0·42	0·44	0·46	0·48 n
A	— 25	— 30	— 17	+ 1
B	— 1	— 26	— 17	— 24
Änderung	+ 24	+ 4	0	— 25

Die Lösung ist also mit einer 0·46 n isotonisch gefunden, woraus sich ein Molekulargewicht von 125 berechnet ($M = 128$).

Diphenylamin in Benzol. 2. Serie. 0·636 n.

	0·610	0·627	0·652	0·670 n.
A	— 31	— 28	— 3	0
B	— 17	+ 7	— 14	— 39
Änderung	+ 14	+ 35	— 11	— 39

Aus den Grenzen 0·627 und 0·652 berechnet sich das Mittel zu 0·639 und das Molekulargewicht zu 168·2 (*M* = 169) *B* = nach zwei Tagen.

Bei schwerer flüchtigen Lösungsmitteln (Wasser, Ameisensäure usw.) kann man nach *Barger* die isotherme Destillation durch Erwärmung sehr unterstützen. Auch hier bringt das gegenwärtige Verfahren eine große Vereinfachung: Bei *Bargers* Verfahren zwingen nämlich die beim Abkühlen auftretenden Kondensationen in den trennenden Luftblasen dazu, im Strome siedenden Wassers unter dem Mikroskop zu messen und die Veränderungen abzuwarten. Hier genügt es dagegen, die Meßplatten in den Trockenschrank zu bringen und nach der Abkühlung wieder zu messen. Die Änderungen sind viel zu groß, als daß sie durch so kleine Störungen verwischt würden. Die Befestigung der Capillare geschieht in diesem Falle durch Festschmelzen des freien Endes an der schmäler (0·5 *cm*) zu wählenden und zur Spitze ausgezogenen Meßplatte. Die Nummern werden in dies m Falle auf der Meßplatte eingeätzt.

Bei noch höheren Temperaturen kann man arbeiten, indem man die Meßplatten in einem Abderhaldenschen Schiffchentrockenapparat lagert, dessen Mantel durch die Dämpfe einer über 100° siedenden Flüssigkeit geheizt wird. So kann z. B. Anilin im Dampfe siedenden Acetylentetrachlorides zu einem im Sinne dieser Methode sehr leicht beweglichen Lösungsmittel gemacht werden, das auch bei verdünnten Lösungen nach drei Tagen Ausschläge von mehreren hundert Teilstrichen gibt.

* * *

In der Originalmitteilung wurde noch eine Variation dieser Methode beschrieben, bei der in Anlehnung an die ursprüngliche *Barger*sche Methode mehrere lange Tropfen in einer Capillare gemessen wurden, indem von jedem Tropfen Anfang und Ende gegen einen Fixpunkt gemessen wurde. Um eine an unverwechselbaren Fixpunkten reiche Meßplatte herzustellen, wurde dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einem unregelmäßigen, charakteristischen, klar durchsichtigen Muster aus Glasfäden belegt, die in Copaivabalsam eingebettet waren. Mit dieser Variation wurde eine Verfeinerung erzielt insofern, als es gelang, bei einer Konzentration

von n/100 und 8% Differenz die Tropfen noch im richtigen Sinn in zwei ausgesprochene Serien zu scheiden. Doch konnte später gezeigt werden, daß man mit der bequemeren, bisher beschriebenen „Eintropfenmethode" zu ähnlichen Graden der Genauigkeit kommt, wenn man nur für vorzügliche Temperaturkonstanz sorgt. Mit der Eintropfenmethode konnten so noch zwei Lösungen von Azobenzol in absolutem Äther von den Konzentrationen n/200 und n/300 absolut sicher im richtigen Sinn unterschieden werden.

Azobenzol in absolutem Äther n/200 gegen n/300. Temp. 9·5°. Ablesungen im Okularmikrometer (ganze kleine Teilstriche).

	Tropfen n/200, festgelegt, gegen n/300	Tropfen n/300, festgelegt, gegen n/200
1. Tag	—11	— 22
2. „	— 8	— 23
3. „	— 6	— 25
4. „	— 4	— 27
5. „	— 2	— 29
6. „	— 0	— 31
7. „	+ 2	— 33
8. „	+ 4	— 35
9. „	+ 6	— 37
10. „	+ 8	— 39

Das ist, absolut gerechnet, eine Unterscheidung von 0·0016 n.

* * *

Auch assoziierende Stoffe können — wie bereits *Barger* hervorhebt — nach dieser Methode gut untersucht werden, und zwar auch in Lösungsmitteln, die bisher für Molekulargewichtsbestimmungen nicht verwendet werden konnten, wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Diese gefrieren für kryoskopische Messungen zu tief und sieden für ebullioskopische viel zu inkonstant. Für die beschriebene Methode gehören sie aber wegen ihrer großen Beweglichkeit gerade zu den besten Lösungsmitteln; bei Pentan erinnern die großen Ausschläge in unmittelbarer Nähe des isotonischen Punktes geradezu an ein empfindliches Nullinstrument.

Benzylalkohol in Pentan und Benzol.

Konz. 0·34 n Temp. 9·5°

in Pentan das 4·1 (± 0·1) fache,
in Benzol das 1·62 (± 0·03) fache

des theoretischen Molekulargewichtes; also starke Assoziation.

Es erwies sich später als zweckmäßig, statt der bisher erwähnten linearen osmotischen Skalen solche mit geometrischer Gliederfolge einzuführen. Eine solche mit 15% Gliederdifferenz würde demnach folgende Konzentrationen umfassen:

1·00	0·85	0·72	0·61	0·52
0·44	0·37	0·31	0·26	und 0·22 n.

Das ist für Azobenzol als Vergleichssubstanz

1·820	1·547	1·310	1·110	0·946
0·801	0·673	0·564	0·473	0·400 *g*

in 10 *g* Lösungsmittel. Azobenzol eignet sich allgemein für organische Lösungsmittel als Vergleichssubstanz; für wässerige Lösungen wähle man Quecksilbercyanid oder Borsäure.

Vor- und Nachteile. Als ein Nachteil der Methode ist die etwas lange Dauer einer Bestimmung zu verzeichnen. Die möglichst genaue Ermittlung eines völlig unbekannten Molekulargewichtes erfordert, besonders wenn die Ampullenskala mit ihren Unterteilungen erst angefertigt werden muß, einige Wochen, wobei allerdings an den einzelnen Tagen nur etwa eine Viertelstunde aufgewendet werden muß. Doch hat man ja in der Regel schon aus der Analyse Anhaltspunkte für ein mögliches Molekulargewicht, und dann kürzt sich die Eingrenzung desselben sehr ab. Weiterhin erfordert die Methode einen temperaturkonstanten Keller.

Dagegen stellt sie in bezug auf Apparatur höchst bescheidene Ansprüche.

Das Anwendungsgebiet der Methode ist ferner ein außerordentlich weites. Dies ist vorzugsweise darin begründet, daß sie in bezug auf die Auswahl des Lösungsmittels eine Freiheit gewährt wie keine andere. Man kann alles nehmen, ohne es vorher zu reinigen oder zu trocknen; die Lösungsmittel brauchen weder konstant noch bei zugänglicher Temperatur zu sieden oder zu gefrieren. Sie dürfen endlich ein Gemisch sein; immerhin sollen dann aber die Siedepunkte nicht weit auseinanderliegen. Weiterhin ist die Methode großer Genauigkeit fähig und begnügt sich endlich mit sehr geringen Konzentrationen, was für schwerlösliche Stoffe wichtig ist. Da sie bei gleichem Lösungsmittel Temperatur und Konzentration zu variieren erlaubt, gibt sie schließlich ein Mittel an die Hand, die Gesetze der Assoziation zu erforschen.

Theoretisches. Zur Theorie ist noch nachzutragen, daß von *Yamakami*[1]) gefunden wurde, daß der Vorgang nur zum kleinsten Teile auf isothermer Destillation beruht, in der Hauptsache aber auf Diffusion. Die verdünnende Flüssigkeit nimmt

---

[1]) *K. Yamakami*: Biochem. Journ. **14**. 103 (1920).

ihren Weg zum osmotisch stärkeren Tropfen nicht durch den Gasraum der trennenden Luftblase, sondern durch die dünne Flüssigkeitsschicht, welche die Wandung der Capillare benetzt. Wird diese Benetzung verhindert, so bleibt der Effekt fast ganz aus. Die benetzende Schicht spielt übrigens nicht etwa die Rolle einer semipermeablen Wand, sie ist vielmehr auch für die Moleküle des gelösten Stoffes passierbar. Dies folgt aus der schon von *Barger* beobachteten Tatsache, daß der Prozeß weiter fortschreitet als er theoretisch durfte, wenn man Destillation annimmt, daß also beispielsweise ein schwächerer Tropfen immer noch abnimmt, wenn er schon nach Maßgabe seiner Volumverminderung eine größere Konzentration erreicht haben müßte als der stärkere. Daraus folgt aus energetischen Gründen, daß sich die stärkere Lösung nicht mit reinem Lösungsmittel, sondern mit der schwächeren Lösung verdünnt.

B. Camphermethode[1]).

Mikromolekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat.

Die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel zeigen fast alle für 1 Mol. im Kilogramm nur einige Grade Schmelzpunktsdepression. Im Campher wurde nun ein Lösungsmittel gefunden, das sich durch eine so außerordentlich hohe Depression auszeichnet, daß es die Möglichkeit eröffnet, statt des *Beckmann*-Thermometers ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung in einem Schmelzpunktsapparat vorzunehmen; durch die minimalen Mengen, die hierzu benötigt werden, nimmt die Methode den Charakter einer Mikromethode an.

Die Gefrierpunktsdepression des Camphers beträgt 40° für eine Normalität (1 Mol. im Kilogramm[2]). Die entsprechenden Zahlen sind vergleichsweise für Benzol 5°, für Eisessig 3·9°, für Wasser 1·86°. Da sich dem Campher außerdem ein beträchtliches Lösungsvermögen eignet, lassen sich von vielen Stoffen normale, von den allermeisten aber halb- oder viertelnormale Lösungen herstellen, die mit 20 bzw. 10° Depression sich noch recht genau messen lassen.

Die Arbeitsweise ist sehr einfach: Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10- bis 20fachen Menge Campher in einem sehr kleinen, mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigten Proberöhrchen zusammen, nimmt von dem erstarrten Schmelz-

---

[1]) *K. Rast*: Chem. Ber. **55**. 1051 (1922).

[2]) Entnommen aus einem Diagramm (*Landolt-Börnstein-Roth*. 4. Aufl. S. 556), nachbestimmt zu 40°.

kuchen etwas mittels eines Mikrospatels[1]) heraus und nimmt davon den Schmelzpunkt.

Das Proberöhrchen wird auf der gewöhnlichen analytischen Wage in die Bohrung eines Korkes gesetzt. Nach dem Einwägen der Substanzen wird es durch einen Kork verschlossen, in den eine zugespitzte Stricknadel gesteckt ist, die als Halter dient. Durch Eintauchen in ein kleines Bad aus heißer Schwefelsäure — bei flüssigen Substanzen auch wohl über freier Flamme — wird der Inhalt geschmolzen und gemischt. Dies dauert nur einige Sekunden. Die hierbei oben ansublimierenden Spuren Campher wurden anfänglich nach ihrer Entfernung zurückgewogen; doch zeigte sich, daß sie niemals einen meßbaren Fehler verursachen. Die Masse wird nun herausgestochen, wobei die eigentümliche Weichheit des Camphers sehr zustatten kommt, und auf ein Achatschälchen oder Uhrglas gegeben. Man drückt nun ein dünnwandiges Schmelzpunktsröhrchen gegen die Körner, schiebt diese dann mittels eines Glasstäbchens hinab und drückt sie zusammen. Das Röhrchen wird nun in die seitliche Öffnung eines Schmelzpunktsapparates eingeführt oder besser 2 *cm* über der Substanz capillar ausgezogen und mittels der etwa 15 *cm* langen Capillare mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, einer Entmischung des Schmelzgutes beim Erstarren dadurch vorzubeugen, daß man das erstarrte Schmelzgut vollständig aus dem Proberöhrchen nimmt und vor der Verwendung nochmals innig durchmischt. Letzteres geschieht in einer Reibschale mittels eines starken Nickelspatels. Ist das erstarrte Schmelzgut zäh, so läßt es sich nicht herausnehmen, birgt aber dann auch nicht die Gefahr der Entmischung in sich.

Die Mischung beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt auszusehen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer trüben Flüssigkeit zu werden, in der man mit Hilfe einer Lupe scharf ein zartes Kristallskelett sieht, das anfänglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her auflöst. Das Verschwinden der letzten Kriställchen am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt. Da das Verschwinden des letzten Viertels der Kriställchen meist innerhalb eines halben Grades erfolgt, ist der Schmelzpunkt leicht zu finden.

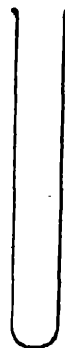
---

[1]) Aus hartem Messingdraht durch Plattschlagen und Feilen leicht zu fertigen; Mikrospatel und Proberöhrchen können auch bezogen werden von *Fr. Höpfner*, Nürnberg, Seuffertstraße 20 (Fig. 566, 567 u. 568).

Da es sich um Differenzbestimmungen handelt, ist es vollkommen überflüssig, Korrekturen für den herausragenden Faden vorzunehmen oder Normalthermometer oder *Roth*sche Apparate anzuwenden, vielmehr genügt das primitivste Schmelzpunktskölbchen. Dagegen ist die Form des Bodens des Schmelzpunktsröhrchens von Wichtigkeit. Derselbe darf niemals spitz auslaufen, muß vielmehr innen halbrund sein, wie er stets wird, wenn man das Röhrchen in den Saum einer Flamme hält. Außerdem muß das Schmelzgut gut eingestampft werden und darf nicht höher als 1 *mm* sein.

Fig. 564. Richtige Bodenform (vergrößert).

Fig. 565. Unrichtige Bodenform (vergrößert).

Fig. 567. Mikrospatel z. Einwägen.

Bei spitzer Bodenform können nämlich vorhandene Luftblasen filtrierend auf die Schmelze wirken und über sich einen campherreicheren Teil isolieren, der dann einen zu hohen Schmelzpunkt zeigt.

Man lege Wert auf äußerst dünnwandige Schmelzpunktscapillaren. Die käuflichen sind alle dickwandig, zudem meist verstaubt und für feinere Messungen nicht zu gebrauchen. Dünnwandige erhält man nur, indem man Reagensgläser auszieht. Da das Verfahren jedoch etwas kostspielig ist, empfiehlt es sich, Reagensglasrohr über der Gebläseflamme auszuziehen und sich dabei von einer zweiten Person helfen zu lassen. Man erhält so

Fig. 566. Mikrospatel.

Fig. 568. Proberöhrchen.

auf einen Auszug etwa 2 *m* Capillare. Nach dem Abschmelzen und Zerschneiden sind die Capillaren sofort in reinen, gut verkorkten Glasrohren aufzubewahren.

Als Brenner dient ein Lötrohr, durch das Gas strömt. Letzteres liefert eine so kleine Flamme, daß sich jede beliebige Langsamkeit der Temperatursteigerung mit Leichtigkeit erzielen läßt.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß schon von mehreren Forschern[1]) unabhängig festgestellt worden ist, daß man durch sehr langsame Temperatursteigerung ohne weiteres bei der Capillarenmethode zu einer Reproduzierbarkeit des Schmelzpunktes von zirka 0·01° gelangen kann; hier genügt jedoch vollkommen eine Genauigkeit von 0·5 bis 1°.

Die Schmelzpunktsbestimmung führe man stets bei Tage aus, und zwar setze man sich gegen ein klares Fenster, niemals gegen eine Mattscheibe.

Läßt man den Schmelzpunktsapparat sich wieder abkühlen, so beginnt mit großer Regelmäßigkeit 2° unter dem Schmelzpunkt der Campher in Sternchen wieder auszukristallisieren, die schnell den ganzen Raum erfüllen. Durch Wiederschmelzen erhält man eine vorzügliche Kontrolle. Als Schmelzpunktsapparat diene ein Reagensglas von 2·5 *cm* Weite; infolge seiner Dünnwandigkeit folgt es der Erwärmung und Abkühlung mit größerer Beweglichkeit als die gebräuchlichen Apparate.

Berechnung. Ist s das Gewicht der Substanz in Milligrammen, S das des Camphers in Milligrammen, Δ die Depression, so ist das Molekulargewicht

$$M = \frac{s}{S} \cdot \frac{40}{\Delta} \cdot 1000.$$

Anschließend seien einige Messungen angeführt. Wie man sieht, ist die Genauigkeit für die Entscheidung von Formeln mehr als genügend. Da eine Bestimmung samt der Wägung nur etwa 20 Minuten beansprucht, erlaubt die Methode auch ein sehr rasches Arbeiten.

Bestimmungen in Campher, Schmelzpunkt 174°, $E = 40°$; Δ = Erniedrigung, M = Molekulargewicht.

---

[1]) *Küster*: Zeitschr. f. phys. Chem. **50.** 67 (1905); *Uitenbogaart*: Chem.-Ztg. **1920.** S. 493; *Drucker* und *Schreiner*: Soc. **85.** 286 (1904); *Meyers* Analyse und Konstitutionsbestimmung. 4. Aufl. S. 415; *Reissert*: Chem. Ber. **23.** 2242 (1890); *Stock*: Chem. Ber. **50.** 156 (1917).

1. Pikrinsäure, 11·2 *mg* in 100 *mg* = n/2.

			M	
Δ	Ber. 19·5⁰		M	Ber. 229
	Gef. 19·5			Gef. 230

2. Phenolphthalein, 7·9 *mg* in 129·2 *mg* = n/5.

Δ	Ber. 7·8⁰		M	Ber. 316
	Gef. 8			Gef. 306

3. Acetanilid, 6·4 *mg* in 61·0 *mg* = $^4/_5$ n.

Δ	Ber. 31⁰		M	Ber. 135
	Gef. 31			Gef. 135

4. Naphthalin, 8·7 *mg* in 68·2 *mg* = 1 n.

Δ	Ber. 39·9⁰		M	Ber. 128
	Gef. 40			Gef. 127·5

5. Sulfonal, 8·3 *mg* in 73·8 *mg* = n/2.

Δ	Ber. 19·8⁰		M	Ber. 228
	Gef. 19·5			Gef. 232

6. Coffein, 13·5 *mg* in 130 *mg* = n/2.

Δ	Ber. 21·4⁰		M	Ber. 194
	Gef. 20·5			Gef. 202

J. Houben[1]) zeigte, daß sich die Methode auch auf hochsiedende Flüssigkeiten (Kp. über 150⁰) übertragen läßt. Auch hierfür seien einige Beispiele angeführt.

1. Äthylbenzoat, 6·7 *mg* in 85·7 *mg*.

Δ	Ber. 20·9⁰		M	Ber. 150
	Gef. 22			Gef. 142

2. n-Heptylalkohol, 9·2 *mg* in 227·2 *mg*.

Δ	Ber. 14⁰		M	Ber. 116
	Gef. 14			Gef. 116

(*Houben*)

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **35**. 574. Referat über den Deutschen Naturforschertag zu Leipzig, Oktober 1922; Journ. f. prakt. Chem. **105**. 27 (1922).

3. Nitrobenzol, 27·5 *mg* in 412 *mg*.

Δ	Ber. 20·1°		*M*	Ber. 123
	Gef. 21			Gef. 127

4. Anilin, 30·8 *mg* in 370 *mg*.

Δ	Ber. 35·8°		*M*	Ber. 93
	Gef. 36·5			Gef. 91

(D. Verf.)

Die Gemische mit Flüssigkeiten geben nach dem Erkalten noch eine genügend krümelige Masse, um mit Hilfe eines Glasstäbchens bequem in eine Schmelzpunktscapillare eingeführt werden zu können. Das Beispiel des Heptylalkohols beweist, daß Campher zu den die Assoziation verhindernden Lösungsmitteln (also wie Eisessig) gehört, das des Anilins, daß eine etwaige Reaktion mit der Ketogruppe des Camphers nicht zu befürchten ist.

Der verwendete Campher war natürlicher. Synthetischer läßt sich aber genau ebenso verwenden; doch muß bei jeder Camphersorte der ihr eigentümliche Schmelzpunkt zugrunde gelegt und daher ein für allemal bestimmt werden.

Vor- und Nachteile. Die Methode ist sehr einfach; bequem und sparsam und erfordert keine Übung. Unlöslichkeit in schmelzendem Campher zeigen nur ganz wenige Substanzen; doch muß die Substanz natürlich das Erhitzen auf den Schmelzpunkt des Camphers ohne Zersetzung ertragen.

Arbeiten mit äußerst geringen Mengen[1]).

Geht man noch dazu über, die Herstellung der Lösungen in Campher auf der Mikrowage in der Schmelzpunktscapillare selbst vorzunehmen, so gelangt man zu einem Verfahren, das mit den geringsten, eben noch sichtbaren Spuren Substanz genaue Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen gestattet. Die Hauptschwierigkeit besteht sogar darin, so wenig Substanz zu nehmen, daß die Lösung in Campher nicht schon zu konzentriert wird. Glücklicherweise erträgt Campher oft Konzentrationen über 1 n, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Methoden erfordert diese Ausführungsart große Übung.

[1]) Chem. Ber. **55**. 3727 (1922).

Herstellung der Lösungen.

Es hat sich gezeigt, daß man die Capillaren ohne Gefahr für die Genauigkeit etwas weiter wählen darf als gewöhnlich, nämlich mit einem Lumen von 2 bis 3 *mm.* Außerdem läßt man sie sich gegen das offene Ende konisch erweitern, so daß sie die Gestalt der Fig. 569 bekommen. Dagegen ist Dünnwandigkeit und abgerundete Bodenform nach wie vor unerläßlich. Zum Einfüllen

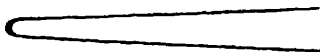



Fig. 569.

dient ein Mikrospatel (Fig. 570). Die Capillare wird senkrecht in die Bohrung eines Korkes (außerhalb der Mikrowage) gesetzt. Die Substanz muß vom Spatel auf den Boden der Capillare frei fallen. Dann gibt man den Campher hinzu, schiebt die Körnchen desselben mittels eines nicht abgerundeten Glasstäbchens die Wandungen hinab und drückt sie auf dem Boden zusammen,

Fig. 570.

was sich sehr reinlich ausführen läßt. Zwischendurch wird die Capillare jedesmal auf der Mikrowage liegend gewogen. Zum Schlusse wird die Capillare oben zugeschmolzen und wie gewöhnlich zu einem Faden ausgezogen, der mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt wird (Fig. 571). Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Inhalt gemischt.

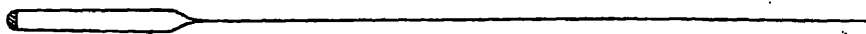



Fig. 571.

Zum Anfassen bei der Wägung dient die *Holtz*sche Pinzette[1]). Die hier gezeichneten Glasformen lassen sich unschwer durch Ausziehen eines Reagensglases über der Schnittbrennerflamme und Abschneiden mittels eines scharfen Glasmessers erhalten; sie sind selbstverständlich peinlich vor Staub geschützt aufzubewahren.

[1]) Zu beziehen von *Bender-Hobein,* München.

Man kann auch den Boden des Röhrchens zu einer kleinen Kugel von 6 bis 8 *mm* Durchmesser aufblasen, indem man das beiderseits zugeschmolzene Röhrchen in den Saum einer Schnittbrennerflamme hält. Durch Schräghalten kann man erreichen, daß sich die fast stets entstehende Verdickung nicht am Boden, sondern an der Seite ansammelt. Diese Form des Schmelzpunktsröhrchens erfordert erhöhte Aufmerksamkeit bei der Beobachtung durch die Lupe, aber die Reproduzierbarkeit des Schmelzpunktes wird ganz vorzüglich; auch der Beginn des Erstarrens beim Abkühlen liegt sehr regelmäßig nur 0·5 bis 1^0 unter dem Schmelzpunkt.

Die Höhe des Schmelzgutes in der Capillare darf 2 *mm* nicht überschreiten; 3 *mm* Höhe bergen schon die Gefahr eines Fehlers in sich. Man nehme daher so wenig Substanz, als man überhaupt einzufüllen imstande ist ($^1/_5$ bis $^1/_3$ *mg*) und in der Regel 2 bis 3 *mg* Campher. Die Röhrchen mit kugelförmigem Boden vertragen mehr.

Die Genauigkeit ist sehr groß, wie die folgenden Bestimmungen zeigen; tatsächlich sind ja auch hier gegenüber der ursprünglichen Arbeitsweise einige Fehlerquellen in Wegfall gekommen.

Δ = Depression, *M* = Molekulargewicht.

1. Naphthalin, 0·216 *mg* in 2·330 *mg* $\Delta = 29{\cdot}5^0$.
   M Gef. 126 Ber. 128

2. Naphthalin, 0·548 *mg* in 4·112 *mg* $\Delta = 41{\cdot}5^0$.
   M Gef. 128·6 Ber. 128

3. Sulfonal, 0·262 *mg* in 2·121 *mg* $\Delta = 22^0$.
   M Gef. 225 Ber. 228

4. Sulfonal, 0·443 *mg* in 6·414 *mg* $\Delta = 12^0$.
   M Gef. 230 Ber. 228

5. Acetanilid, 0·301 *mg* in 6·595 *mg* $\Delta = 13{\cdot}5^0$.
   M Gef. 135 Ber. 135

6. Acetanilid, 0·337 *mg* in 2·235 *mg* $\Delta = 42{\cdot}5^0$.
   M Gef. 142 Ber. 135

Es versteht sich von selbst, daß diese Methode auch an die Beschaffenheit der zu untersuchenden Substanz erhöhte Anforderungen stellt. Diese muß in Form sandiger Partikelchen oder eines feinen, nicht adhärierenden Pulvers vorliegen, sonst ist ein reinliches Einfüllen nicht möglich. Obige Substanzen wurden in Form kleiner Splitter von geschmolzenen Platten verwendet, das Naphthalin in Form passend großer Kristallkörnchen.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Von **W. A. Roth**, Braunschweig.

(Mit 13 Abbildungen.)

Anwendungen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist für den Physiologen eine verhältnismäßig häufige Aufgabe. So kann man vielfach aus dem spezifischen Gewicht die Konzentration einer Lösung entnehmen: die Gesamtkonzentration z. B. bei Harn und anderen stark komplexen Flüssigkeiten, den Gehalt an einer einzigen Substanz, z. B. bei der schnellen Prüfung einer Reagenzienlösung. Auch benutzt man das spezifische Gewicht, ähnlich wie den Siede- und Schmelzpunkt, um eine Flüssigkeit zu charakterisieren. Schließlich geht das spezifische Gewicht öfters, z. B. bei der Bestimmung optischer Daten, wie der spezifischen Drehung der Polarisationsebene, als Hilfsgröße in die Rechnungen ein.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen Körpern geschieht fast ausnahmslos zur Charakterisierung bzw. Wiedererkennung eines Körpers, während die Bestimmung bei Gasen nur in ganz vereinzelten Fällen ausgeführt wird. Die meist rasch durchzuführende Gasanalyse ergibt das spezifische Gewicht schneller und sicherer indirekt als eine direkte Dichtebestimmung. Die Gründe hierfür sind die bekannten, einfachen stöchiometrischen Verhältnisse der Gase.

Da bei 0° und 760 *mm* ein Grammolekül (Mol) eines jeden Gases einen Raum von 22·41 *l* einnimmt und die Eigenschaften der Gase streng additiv sind, ist das Gewicht 1 *l* Gas vom mittleren Molekulargewicht M $l_0 = M : 22{\cdot}41$ (bei Normalbedingungen), bei t^0 und p *mm* Druck also

$$l = \frac{M \,.\, 273 \,.\, p}{22{\cdot}41 \,.\, 760 \,.\, (273 + t)} = \frac{0{\cdot}01603 \,.\, M \,.\, p}{273 + t}$$

und das Gewicht 1 cm^3 Gas die gleiche Zahl von Milligrammen, die Dichte der tausendste Teil des Litergewichtes.

B e i s p i e l. Laut Analyse sei ein Gas biologischen Ursprunges folgendermaßen zusammengesetzt:

		p	m	$p \cdot m$
Wasserdampf.	6·0	Volumprozent	18·02	108·1
Kohlensäure	26·5	„	44·01	1166·3
Sauerstoff	4·0	„	32·00	128·0
Methan	2·0	„	16·04	32·1
Stickstoff	61·5	„	28·02	1732·2
				$\Sigma p \cdot m = 3166·7$

m sind die Molekulargewichte der Komponenten, $\Sigma p \cdot m : 100$ ist also das mittlere Molekulargewicht M des Gasgemisches, folglich das Litergewicht des Gases bei Normalbedingungen 31·67 : 22·41 = 1·413, die auf Luft von gleichen Bedingungen als Einheit bezogene Dichte 1·413 : 1·293 = 1·093; bei 35° und 760 *mm* ist das Litergewicht somit 1·413 . 273 : (273 + 35) = 1·253 und die auf Wasser von 4° bezogene Dichte 0·001253.

Obigen Ausführungen entsprechend wird die Untersuchung von Flüssigkeiten eingehend, die von festen Körpern kürzer und diejenige von Gasen nur anhangsweise behandelt werden.

D e f i n i t i o n e n. Die Dichte und das spezifische Gewicht ist eine Kombination von Gewicht und Volumen. Streng genommen hat man zwei verschiedene Definitionen der Volumeinheit: *a*) den Inhalt eines Würfels von 1 *cm* Kantenlänge, wobei das Zentimeter als der hundertste Teil des Pariser Normalmeterstabes festgelegt ist, und *b*) das Volumen von 1 *g* Wasser von 4° C, im luftleeren Raum gewogen; diese Definition geht also auf das Pariser Normalkilostück zurück. Beide Einheiten sind nach den immer genauer ausgeführten Messungen der letzten Jahre nicht vollkommen identisch. Man unterscheidet die zweite Einheit von der ersten als „Milliliter", gegenüber dem Kubikzentimeter. 1 *ml* = 1·000027 cm^3. Doch kommt dieser kleine Unterschied hier nicht in Betracht. Ebensowenig pflegt man im Laboratoriumsprachgebrauch zwischen „Dichte" und „spezifischem Gewicht" zu unterscheiden. Streng genommen ist die Dichte die in der Volumeinheit (cm^3) des Körpers enthaltene Masse (*g*), also Masse/Volumen. Spezifisches Gewicht hingegen ist die unbenannte Zahl, die angibt, wievielmal schwerer im luftleeren Raum ein Körper als das gleiche Volumen einer Normalsubstanz ist. Bezieht man das spezifische Gewicht auf Wasser von 4°, das laut Definition die Dichte 1 hat, so werden die Zahlenwerte von spezifischem Gewicht und Dichte gleich.

Nennt man das spezifische Gewicht (oder die Dichte) s, das Gewicht m, das Volumen v, so hat man die drei wichtigen Beziehungen:

$$s = m / v; \quad m = s \cdot v; \quad v = m / s.$$

Ältere bequeme, aber unscharfe Definitionen der in Frage stehenden Einheiten haben in neuerer Zeit keine wissenschaftliche Bedeutung und keinen Kurswert mehr. Zu diesen gehört der sogenannte *Mohr*sche „Kubikzentimer", als das Volumen eines mit Messinggewichten in Luft gewogenen Gramms Wasser von Zimmertemperatur, das um etwa 2·5 Promille größer ist als das wahre Kubikzentimeter. Bei der Benutzung älterer Tabellen, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Dichte von Lösungen angeben, findet man vielfach ähnliche unscharfe Daten, nämlich die auf Wasser von der gleichen Zimmertemperatur als Einheit bezogene Dichte, meist $d\,t^0/t^0$, geschrieben. Man hat einfach dasselbe Gefäß (Kolben, Pyknometer u. dgl., vgl. S. 771 ff.) einmal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, das zweite Mal mit Wasser von 15^0, $17{\cdot}5^0$ oder 20^0 ausgewogen und beide Zahlen dividiert.

Abgesehen von der Reduktion auf den luftleeren Raum, die bei Flüssigkeiten von einer von Wasser nur wenig verschiedenen Dichte nicht viel ausmacht und häufig vernachlässigt werden kann (vgl. das Beispiel S. 775), berechnet man die wahre Dichte $d\,t^0/4^0$ aus der tabellierten Dichte $d\,t^0/t^0$, indem man die in der betreffenden Tabelle aufgeführten Zahlen mit der Dichte des Wassers von der Temperatur t^0 multipliziert (nach Tabelle III).

Benutzt man die Dichte einer Lösung zu analytischen Zwecken, so vergesse man nie, daß die Änderung der Dichte eine g e n e r e l l e Eigenschaft der Stoffe ist, daß also jede Verunreinigung, jeder Fremdkörper die Dichte der Lösung genau so gut beeinflußt wie diejenige Substanz, auf welche man fahndet, daß also die vielbenutzten Dichte-Konzentrations-Tabellen nur dann streng gültig sind, wenn man es mit chemisch reinen Stoffen (Lösungsmittel und gelöstem Stoff) zu tun hat; ist eine der beiden Komponenten unrein, so werden die Verhältnisse verschoben.

Reduktion auf den luftleeren Raum und wahre Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Wird ein Körper vom Gewicht p und dem spezifischen Gewicht s in einem Medium vom spezifischen Gewicht σ gewogen, so erscheint er durch den Auftrieb um das Gewicht des verdrängten Mediums zu leicht. Das Volumen des Körpers ist p/s, der Auftrieb also $\sigma \cdot p/s$ und das wahre Gewicht $p\,(1 + \sigma/s)$. Die gleiche Beziehung gilt aber für die Gewichtsstücke, deren spezifisches Gewicht s' sein möge. Auf der anderen Wagschale ist also das Verhältnis zwischen wahrem und scheinbarem Gewicht $p\,(1 + \sigma/s') : p$. Das scheinbare Gewicht des Körpers ist also zu multiplizieren mit $1 + \sigma/s - \sigma/s'$. Da praktisch nur Messinggewichte von der durchschnittlichen

Dichte 8·4 und Wägungen in Luft von der mittleren Dichte 0·0012 in Frage kommen, ist der Korrektionsfaktor:

$$1 + 0{\cdot}0012/s - 0{\cdot}0012/8{\cdot}4 = 0{\cdot}999863 + 0{\cdot}0012/s.$$

Für Wasser ($s = 1$) wäre der Faktor also 1·001063, d. h. zu jedem Gramm des scheinbaren Gewichtes wären 1·063 *mg* zuzuaddieren. Die folgende Tabelle I gibt die Korrekturen K in Milligrammen pro Gramm an.

Tabelle I.

Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum.

s	K	s	K	s	K	s	K	s	K
0·80	1·363	1·30	0·786	1·80	0·530	2·30	0·385	2·80	0·291
0·90	1·196	1·40	0·720	1·90	0·495	2·40	0·363	2·90	0·277
1·00	1·063	1·50	0·663	2·00	0·463	2·50	0·343	3·00	0·263
1·10	0·962	1·60	0·613	2·10	0·434	2·60	0·325	3·10	0·250
1·20	0·863	1·70	0·569	2·20	0·408	2·70	0·307	3·20	0·238

Die folgende Tabelle gibt die Grundwerte für alle Dichtebestimmungen; die wahren spezifischen Gewichte von reinem Wasser (s) und die reziproken Größen, das spezifische Volumen φ, bei der gleichen Temperatur, eine Größe, mit der sich vielfach, namentlich beim abgekürzten Rechnen, bequemer operieren läßt. Die Zahlen sind den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt herausgegebenen „Wärmetabellen" (Braunschweig 1919, *Vieweg*) entnommen.

Ein kleiner Gehalt des Wassers an gelöster Luft beeinflußt erst die sechste Dezimale, fällt also stets innerhalb der Fehlergrenzen. Vor Luft blasen aber muß man sich — namentlich wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet und eine größere Genauigkeit anstrebt — sehr hüten, da ihr Auftreten Fehler von ganz anderer Größenordnung bedingt.

Tabelle II.

t	s	φ	t	s	φ
0°	0·999 87	1·000 13	7°	0·999 93	1·000 07
1°	93	07	8°	88	12
2°	97	03	9°	81	19
3°	99	01	10°	73	27
4°	1·000 00	00	11°	63	37
5°	0·999 99	01	12°	52_5	47
6°	97	03	13°	40	60

t	s	φ	t	s	φ
14°	0·999 27	1·000 73	28°	0·996 26	1·003 75_5
15°	13	87	29°	0·995 97	1·004 04_5
16°	0·998 97	1·001 03	30°	67	34_5
17°	80	20	31°	37	65_5
18°	62	38	32°	05	97
19°	43	57	33°	0·994 73	1·005 30
20°	23	77	34°	40	63
21°	02	98_5	35°	06	98
22°	0·997 80	1·002 21	36°	0·993 71	1·006 33
23°	56_5	44	37°	35_5	69
24°	32	68_5	38°	0·992 99	1·007 06
25°	07	94	39°	62	43_5
26°	0·996 81	1·003 20	40°	24	82
27°	54	47	41°	0·991 85_5	1·008 21

Spezifisches Gewicht von Flüssigkeiten.

Folgende Methoden — nach steigender Genauigkeit geordnet — kommen praktisch in Betracht: *a*) Aräometer, *b*) *Mohr-Westphal*sche Wage, *c*) Pipetten, *d*) Kolben und Pyknometer; anhangsweise sollen die für den Physiologen wichtigen Mikromethoden besprochen werden.

a) Aräometer.

Ein Aräometer besteht aus einem unten mit Schrotkugeln oder Quecksilber beschwerten Schwimmkörper von kreisrundem Querschnitt und einem angeschmolzenen dünnen, runden „Stengel", der oben geschlossen ist und die (meist auf Papier aufgetragene) Skala enthält. Nach dem *Archimedes*schen Prinzip taucht das Aräometer so tief in die Flüssigkeit ein, daß das Gewicht des verdrängten Flüssigkeitsvolumens gleich dem Gesamtgewicht des Aräometers ist. Auf der Skala sind die spezifischen Gewichte, denen die Eintauchtiefe entspricht, aufgetragen, so daß eine einfache Ablesung der Schnittlinie von Flüssigkeitsoberfläche und Skala, eventuell eine Schätzung der Zehntel der Teilung, direkt das spezifische Gewicht finden läßt. In schweren Flüssigkeiten taucht das Instrument weniger tief ein als in leichten, doch kann die Teilung nicht gleichmäßig durchgeführt werden, vielmehr liegen die Skalenteile oben etwas weiter auseinander als unten. Macht man den Schwimmkörper groß und schwer, den Stengel dünn, so kann man die spezifischen Gewichte recht genau ablesen, da einer kleinen Änderung des Auftriebes ein großes Stück Stengel entspricht. Solche Instrumente kommen aber mehr für Spezialzwecke (Meerwasseruntersuchung u. dgl.) in Betracht; der Physiologe wird meist die üblichen, weniger genauen Modelle benutzen, von denen, um das Einzelinstrument handlich zu halten, meist ein ganzer Satz vorrätig ist.

50*

Ob die Teilung richtig ist, kann man nur durch Untersuchung von Flüssigkeiten von bekannter Dichte bestimmen. Folgende Punkte sind beim Benutzen von Aräometern zu beachten: 1. Das Instrument muß genau senkrecht schwimmen, 2. die Berührungsstelle von Stengel und Flüssigkeit muß fettfrei sein, so daß ein richtiger, gleichmäßiger Meniscus entsteht (vgl. Fig. 573), 3. die Temperatur darf nur wenige Grade von derjenigen abweichen, für welche das Instrument geeicht ist (meist 15°, seltener 17·5° oder 20°). Der Schwimmkörper dehnt sich wie jedes Glasgefäß pro Grad Celsius um 0·000025 seines Volumens aus, ändert also seinen Auftrieb pro Grad + um + 0·000025 seines Volumens. Ist das Instrument bei 15° geeicht, wird es aber bei 35° benutzt, so wäre die abgelesene Dichte durch $1 + (35 - 15) \times 0{\cdot}000025 = 1{\cdot}0005$ zu dividieren. Nur ein besonders gutes Instrument gibt so genaue Werte, daß diese Korrektur lohnt. Doch gestaltet man vielfach bei Verwendung von Quecksilberballast die Kugel zur Kugel eines kleinen Thermometers aus (vgl. Fig. 572).

Andere Teilungen als die rationelle, direkt nach spezifischen Gewichten, kommen für physiologische Arbeiten kaum in Betracht.

b) *Mohr-Westphal*sche Wage.

(Vgl. Fig. 574.)

Benutzt wird ebenfalls das *Archimedes*sche Prinzip, daß ein fester Körper, der in eine Flüssigkeit taucht, einen Auftrieb erleidet, der gleich dem Gewicht des verdrängten Flüssigkeitsvolumens ist. Aber der Senkkörper hat im Gegensatz zum Aräometer ein konstantes Volumen. Der Senkkörper aus Glas — oft mit einem kleinen eingeschmolzenen Thermometer ausgestattet — hängt mittels eines dünnen, stets peinlich sauber zu haltenden Platindrahtes an einem in zehn Teile geteilten Wagebalken und ist in Luft durch ein konstantes Gegengewicht ausbalanciert. Dieses endet in eine feine Spitze, die vor einer kleinen Skala oder einer zweiten feststehenden Spitze schwingt. Steht die Wage nicht genau ein, so stellt man — ähnlich wie bei einer Briefwage — mit Hilfe einer Fußschraube ein.

Taucht der Senkkörper und die Hälfte des Platindrahtes in eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1·0000, so erleidet er einen Auftrieb, der durch Anhänger eines Reitergewichtes („Einergewicht") auf den Strich 10 des Wagebalkens kompensiert wird. Um andere Auftriebe und damit spezifische Gewichte messen zu können, sind der Wage andere Gewichte beigegeben; ein oder zwei weitere Stücke „Einergewichte", ferner Zehntel, Hundertstel und Tausendstel des Einergewichtes, die man auf die ver-

schiedenen Einschnitte des Wagebalkens legt. Steht die Wage z. B. ein, wenn

das eine Einergewicht auf dem Teilstrich 10,
„ zweite „ „ „ „ 2,
„ Zehntelgewicht „ „ „ 5,
„ Tausendstelgewicht „ „ „ 3

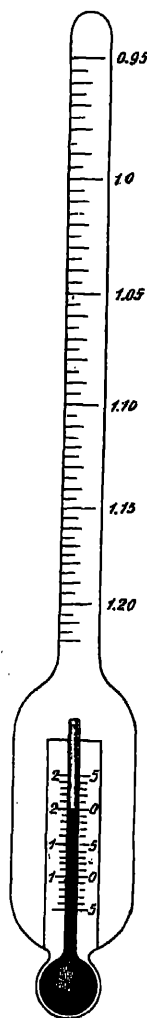
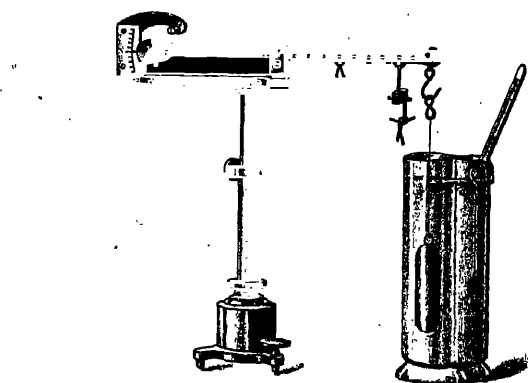
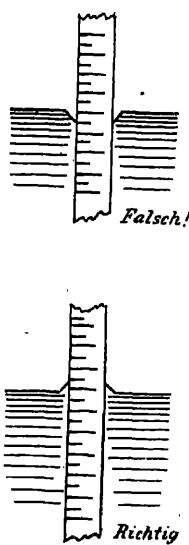
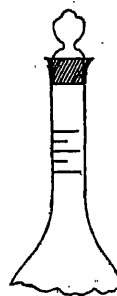



Fig. 572. Fig. 573. Fig. 574. Fig. 575. Fig. 576.

hängt, so ist das spezifische Gewicht 1·2503, falls man bei derjenigen Temperatur gemessen hat, für welche das Volumen des Senkkörpers in einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1 den dem Einergewicht entsprechenden Auftrieb erfährt. Pro Grad dehnt sich der Senkkörper um 0·000025 seines Volumens aus.

Ist also die Eichtemperatur 15°, so ist das Volumen bei 35° 1·00050mal so groß und das gefundene spezifische Gewicht wäre also mit 1·0005 zu multiplizieren. Vorausgesetzt ist, daß der Gewichtssatz in sich richtig ist, was leicht durch Nachwägen der einzelnen Stücke zu kontrollieren ist, während man das Einergewicht durch Eichen der Senkwage mit Wasser leicht nachprüfen kann. Da das Instrument recht genaues Arbeiten (bis auf eine Einheit der vierten Stelle) gestattet, verlohnt sich, falls es auf eine Messung sehr ankommt, eine mehrfache Beobachtung unter Vertauschung der Gewichte und ihrer Stellungen. So läßt sich der Auftrieb 1·2503 auf mannigfache Weise kompensieren: zwei Einergewichte auf Teilstrich 4 und 8 oder 5 und 7, zwei Zehntelgewichte auf Teilstrich 2 und 3 usw.

c) Pipetten.

Eine gut ausgewogene fettfreie Pipette von mindestens 10 cm^3 Inhalt kann zur schnellen und recht genauen Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit dienen, falls diese keine merklich andere Viscosität hat als Wasser und man beim Auswägen mit Wasser in allen Stücken genau so verfährt wie beim Untessuchen der Flüssigkeit. Man muß stets in derselben Weise entleeren, nicht durch Ausblasen, sondern durch Abstreichen am Rande des Wägegläschens, nachdem man die entleerte Pipette eine halbe Minute mit verschlossener oberer Öffnung senkrecht gehalten hat.

Ist v das wahre Volumen der Pipette, f das Gewicht der ausgeflossenen Flüssigkeit, so ist ihr spezifisches Gewicht $s = f/v$. Sind w Gramm Wasser, s Gramm Flüssigkeit ausgeflossen, und ist das spezifische Volumen des Wassers bei der Temperatur des Auswägens mit Wasser φ_t, so ist (ohne die Reduktion auf den luftleeren Raum) $s = \frac{f}{w \cdot \varphi_t}$. Diese einfachere Rechnungsart dürfte fast immer genügen (siehe Beispiel).

Pipetten bewahrt man nach dem Ausspülen mit destilliertem Wasser in der Weise auf, daß man sie mit der Spitze nach oben in einen Ständer hängt oder in einen Glaszylinder stellt, der unten etwas Fließpapier enthält. Über die Spitze stülpt man zum Schutz gegen einfallenden Staub ein Glashütchen. Höchstens geeichte Pipetten darf man ohne Prüfung als richtig annehmen.

Auswägen mit Wasser, wahres Volumen. Fließen aus einer Pipette bei t^0 w g Wasser aus, so ist der Inhalt bei t^0 $w \cdot 1{\cdot}00106 \cdot \varphi_t$ cm^3, wo φ_t das spezifische Volumen des

Wassers bei t^0 ist. Bei 17·5° seien 19·938 *g* Wasser ausgeflossen, φ_t ist nach Tabelle II 1·00129, also der Pipetteninhalt 19·938 . . 1·00106 . 1·00129 = 19·938 . 1·00235[1]) = 19·985 cm^3. Von der zu untersuchenden Lösung seien bei der gleichen Temperatur 20·334 *g* ausgeflossen; dann ist, zunächst ohne Reduktion auf den luftleeren Raum, s = 20·334 : 19·985 = 1·0174$_5$, nach Reduktion laut Tabelle I 1·0174$_5$. 1·00104 = 1·0185. Unterläßt man bei beiden Wägungen die Reduktion, so ist s = 20·334 : (19·938 . 1·00129) = = 1·0185. Letzterer Weg ist einfacher und meist genügend genau.

Wägt man mit Flüssigkeit bei einer merklich anderen Temperatur aus als mit Wasser, so ist das Volumen der Pipette mit $1 + (t_f - t_w)$. 0·000025 zu multiplizieren, wo t_f und t_w die Temperaturen der Auswägung mit Flüssigkeit bzw. Wasser bedeuten.

d) Kolben und Pyknometer.

Noch genauer arbeitet man mit Meßkolben, falls diese eine genaue Einstellung des Flüssigkeitsmeniscus gestatten, d. h. einen engen Hals und einen feinen, ganz um den Hals herumgezogenen Eichstrich besitzen. Ein enghalsiger 25 oder 50 cm^3-Kolben genügt stets und arbeitet genauer als ein weithalsiger 100 cm^3-Kolben. Die Formeln sind die gleichen wie bei den Pipetten. Auch bei Kolben, ausgenommen bei solchen mit Prüfungsstempel, nehme man den Inhalt niemals ohne weiteres als richtig an, da namentlich ältere Kolben häufig nach *Mohr*schen Kubikzentimetern kalibriert sind, was mehr als zwei Einheiten der dritten Dezimale ausmacht. Man verwende Kölbchen mit gut eingeschliffenem Stopfen.

Man läßt die Flüssigkeit, die man bis etwas über die Marke einfüllt, in einem mit Wasser gefüllten Becherglas (oder, falls solches zur Verfügung steht, in einem *Weinhold*-Becher oder „*Dewar*-Gefäß“) die gewünschte Temperatur annehmen, und tupft dann mit einem kleinen Fidibus aus Fließpapier die Flüssigkeit so weit fort, daß der Eichstrich den Flüssigkeitsmeniscus gerade an der tiefsten Stelle tangiert, wozu man das Auge genau in die Höhe des Eichstriches bringen muß (s. Fig. 575).

Alsdann trocknet man den Hals sorgfältig und wägt den abgewischten, verschlossenen Kolben, nachdem er einige Minuten an der Wage gestanden hat. Die Einstellungen werden erleichtert, und man kann ohne zweite Wägung einen Versuch bei einer

---

[1]) Hier ist oftmals abgekürztes Rechnen am Platze. Bedeuten a, b und c Größen, die klein sind gegen 1, so ist $(1 + a) . (1 + b) . (1 - c) = 1 + a + b - c$. In obigem Beispiel setzt man 19·938 = 20 . (1 — 0·0031), also ist
v = 20 . (1 — 0·0031) . (1 + 0·00106) . (1 + 0·00129) = 20 . (1 + 0·00235 — — 0·0031) = 20 . (1 — 0·00075) = 20 — 0·015 = 19·985.
Bei einiger Übung lassen sich derartige Rechnungen schnell und sicher ohne Logarithmen ausführen.

anderen Temperatur anschließen, falls der enge Kolbenhals nicht eine Marke, sondern deren mehrere trägt (vgl. Fig. 576). Die Skala wertet man sich durch eine Auswägung bis zum untersten und zum obersten Strich ein für allemal aus. Trocknen der Kolben siehe unten bei Pyknometer, S. 773.

Stehen geringere Substanzmengen zur Verfügung, so ist bei größeren Ansprüchen an Genauigkeit das Pyknometer das gegebene Instrument.

Man muß Vollpyknometer und Strichpyknometer unterscheiden. Die nachstehenden Fig. 577 bis 581 geben die besten

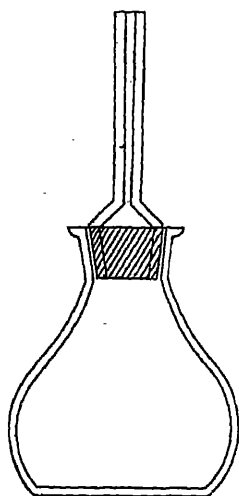
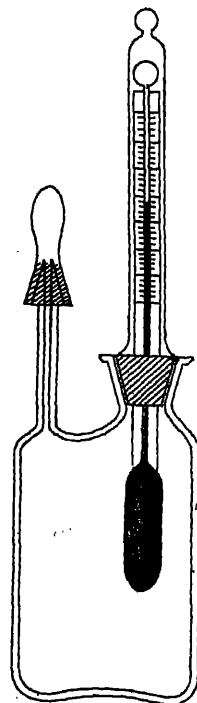



Fig. 577. Fig. 578. Fig. 579.

Typen beider Arten wieder, von denen ich die in Fig. 577, 579 und 581 abgebildeten Modelle für die praktischesten halte.

Vollpyknometer füllt man ganz, setzt dann einen eingeschliffenen Stöpsel mit enger Bohrung oder ein Thermometer mit Schliff ein und tupft mit einem Stückchen Fließpapier die überschüssige Flüssigkeit fort, trocknet vorsichtig mit einem dünnen Leinentuch ab und wägt. Beim Abtrocknen darf man die Flüssigkeit nicht stark erwärmen, da sie sonst herausquillt und Verdunstungsverluste unvermeidlich sind. Die in Fig. 579 auf die Capillare aufgesetzte Schliffkappe ist dagegen nur ein schwacher

Schutz. Die Temperatur im Wägeraum darf daher nicht viel höher sein als die Versuchstemperatur, während das Umgekehrte, falls man dem Pyknometerinhalt genügend Zeit läßt, die Temperatur in der Wage anzunehmen, keine Bedenken hat.

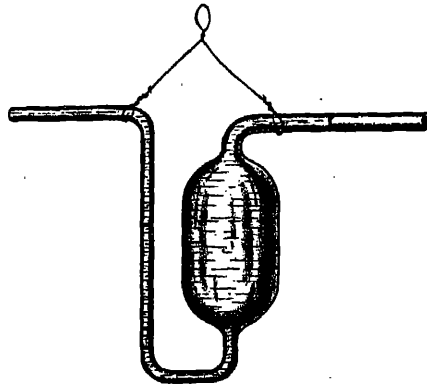



Fig. 580.

Eine Temperaturbestimmung und Temperierung in einem größeren Becherglas oder besser einem *Weinhold*-Becher ist unerläßlich.

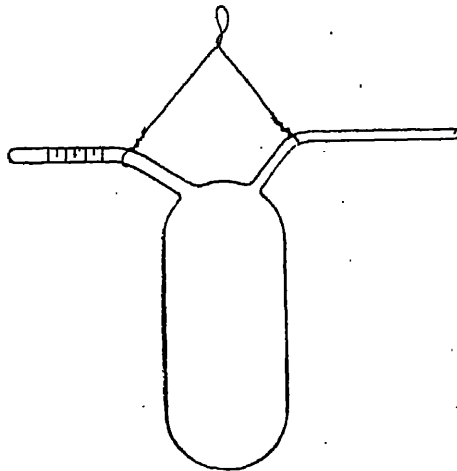



Fig. 581.

Bequemer und bei kleineren Flüssigkeitsmengen unbedingt zu empfehlen sind Pyknometer mit einer (oder besser mehreren) Marken, von denen das *Ostwald*sche und das *Sprengel-Rimbach*sche abgebildet sind. Man hängt sie mit einem Platin-, Silber- oder Aluminiumdraht an das Häkchen der Wagschale. Die *Ostwald*sche Form (Fig. 580) ist im Grunde eine Pipette mit mehrfach um-

gebogenen Röhren und ist nicht so bequem abzutrocknen wie das *Sprengel-Rimbach*sche Modell (Fig. 581). In beiden Fällen haben die beiden an den Pyknometerkörper angeschmolzenen Äste ein verschieden weites Lumen. Das weitere Röhrchen trägt eine oder bequemer mehrere Marken; saugt man das Pyknometer mit Flüssigkeit voll und ändert sich die Temperatur, so bleibt, falls das Exemplar richtig konstruiert ist, die Flüssigkeit in dem engeren Rohr unbeweglich stehen, füllt das Röhrchen bis zum Ende an, während der Meniscus in dem weiteren Rohr wandert. Durch Absaugen mittels Fließpapier am Ende des engeren Rohres oder bei ungenügender Füllung durch Hinzubringen eines Tropfens mittels eines Glasstäbchens gelingt es bei einiger Übung schnell, den Meniscus genau auf den Strich (Einstellungsfehler 0·2 bis 0·5 *mg*)[1]) einzustellen. Trägt das weitere Röhrchen, das an der Stelle natürlich ganz kalibrisch sein muß, mehrere gleich weit entfernte Marken, so hat man bei der Einstellung mehr Spielraum und kann ohne zweite Wägung bei mehreren Temperaturen arbeiten. Man rechnet stets auf den gleichen Teilstrich um; Beispiel s. S. 775. Hat man es mit flüchtigen Flüssigkeiten zu tun, so muß man die Capillarenenden mit Schliffkappen versehen lassen. Werden größere Anforderungen an die Genauigkeit gestellt, so wiederholt man die Einstellung und Wägung, muß dem Pyknometer aber mehrere Minuten Zeit lassen, die Badtemperatur wieder anzunehmen.

Reinigen von Pyknometern und Kölbchen. Man spült mit destilliertem Wasser aus, spült mit Alkohol, nicht mit Äther, da dieser meist Rückstände hinterläßt, nach und saugt mittels einer Wasserluftpumpe (bei den Kölbchen unter Einführung einer Capillare in das Kolbeninnere) den Alkohol fort. Starke Erwärmung ist zu vermeiden, weil sich das Glas sonst erheblich ausdehnt und wie ein bei hoher Temperatur benutztes Thermometer das der Zimmertemperatur entsprechende Volumen sehr langsam wieder annimmt (Nachwirkungsdilatation, die bei Thermometern, die auf 100° erhitzt sind, gleich danach einen merklich zu tiefen Nullpunkt finden läßt; ein genaues Pyknometer entspricht vollkommen einem Thermometer).

Formeln und Beispiele:

a) Vernachlässigt man die Reduktion auf den luftleeren Raum, was bei nicht zu konzentrierten wässerigen Lösungen, falls es auf ein bis zwei Einheiten der vierten Stelle nicht ankommt, stets

---

[1]) Mit einem nur 5 cm^3 fassenden Pyknometer kann man also bei sorgfältiger Arbeit eine halbe bis eine ganze Einheit der vierten Stelle garantieren, ohne viel Substanz zu benötigen.

gestattet ist, so rechnet man nach der auf S. 770 angegebenen Formel:

$$s = \frac{f}{w \cdot \varphi_t} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 1),$$

falls die Auswägungen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ($f\,g$) und mit Wasser ($w\,g$) bei denselben oder benachbarten Temperaturen vorgenommen ist. Liegen die Temperaturen mehr als 10° auseinander, so ist

$$s = \frac{f}{w \cdot \varphi_t (1 + 0{\cdot}000025\,[t_f - t_w])}.$$

b) Ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeit von der des Wassers merklich verschieden und ist eine größere Genauigkeit erforderlich, so benutzt man folgende kompliziertere Formel, die die Reduktion auf den luftleeren Raum berücksichtigt (Ableitung s. in Physikbüchern).

s sei das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, f der Pyknometerinhalt bei t_f, während eine Auswägung mit Wasser bei der Temperatur t_w einen Wasserinhalt von $w\,g$ ergab; s_w^{t} sei das spezifische Gewicht des Wassers bei t_w^0, 0·0012 das (ein für allemal als konstant angenommen) spezifische Gewicht der Luft im Wägeraum.

$$s = f \cdot \left[\frac{w\,(1 + 0{\cdot}000025\,[t - t])}{(s - 0{\cdot}0012)}\right] + 0{\cdot}0012 \quad \ldots \; 2).$$

Vollständiges Zahlenbeispiel.

Pyknometer mit fünf Marken. Leergewicht 8·4703 *g*.

Auswägen mit Wasser:

Innerste Marke (0)		Äußerste Marke (5)	
18·00°	13·4395 *g*	18·05°	13·4481 *g*
18·10°	91 „	18·15°	499 „
18·05°	13·4393 *g*	18·10°	13·4480 *g*
	— 8·4703 „		— 8·4703 „
	4·9190 *g*		4·9777 *g*

Auswägen mit Flüssigkeit:

Marke 2·3		Marke 0·5	
25·10°	17·0142 *g*	25·00°	17·064 *g*

1 Intervall = 0·0087 : 4 = 0·00218 *mg* H_2O von 18° = = 0·0022 cm^3.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist etwa

$$\frac{17{\cdot}01 - 8{\cdot}47}{4{\cdot}97} = \frac{8{\cdot}54}{4{\cdot}97} = 1{\cdot}72.$$

Ein Skalenteil entspricht also $1{\cdot}72 \times 0{\cdot}0022 = 0{\cdot}0038$ *mg*. Auf die innerste Marke (Marke Null) umgerechnet, ergeben die beiden Wägungen also die Werte:

$$\begin{array}{ll} 25{\cdot}10^0 & 17{\cdot}0142 - 0{\cdot}0038 \times 2{\cdot}3 = \\ 25{\cdot}00^0 & 17{\cdot}0066 - 0{\cdot}0038 \times 0{\cdot}5 = \\ \hline 25{\cdot}05^0 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rr} = 17{\cdot}0142 - 0{\cdot}0087 = & 17{\cdot}0055\ g \\ = 17{\cdot}0066 - 0{\cdot}0019 \quad & 47\ „ \\ \hline & 17{\cdot}0051\ g \\ & -\ 8{\cdot}4703\ „ \\ \hline & 8{\cdot}5348\ g \end{array}$$

Also ist

$$\begin{array}{lll} t_w = 18{\cdot}05^0 & w = 4{\cdot}9690 & s_w = 0{\cdot}99861 \\ t_f = 25{\cdot}05^0 & f = 8{\cdot}5348 & \end{array}$$

$$s = \frac{8{\cdot}5348\ (0{\cdot}99861 - 0{\cdot}0012)}{4{\cdot}9690\ (1 + (25{\cdot}05 - 18{\cdot}05)\ .\ 0{\cdot}000025)} + 0{\cdot}0012 =$$

$$= \frac{8{\cdot}5348\ .\ 0{\cdot}99741}{4{\cdot}9690\ .\ 1{\cdot}000175} + 0{\cdot}0012 = 1{\cdot}7129 + 0{\cdot}0012 = 1{\cdot}7141.$$

Die einfache Rechnung ohne Reduktion auf das Vakuum und ohne Berücksichtigung der Ausdehnung des Pyknometers ergibt

$$\frac{8{\cdot}5348}{4{\cdot}9690 \times 1{\cdot}00139} = 1{\cdot}7152,$$

mit der Volumenkorrektur

$$\frac{8{\cdot}5348}{4{\cdot}9690 \times 1{\cdot}00139 \times 1{\cdot}000175} = 1{\cdot}7149.$$

Hier macht die Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum also acht bis neun Einheiten der vierten Stelle aus, während die Unsicherheit des Resultates auf 0·0001 bis 0·0002 zu schätzen ist. Bei Verwendung eines größeren Pyknometers und einer etwas engeren Capillare läßt sich die Genauigkeit bedeutend erhöhen, doch dürfte es meist genügen, wenn das Resultat auf 0·0001 sicher ist.

Pyknometerkonstante.

Den in der Formel 2) auf S. 775 eingeklammerten Ausdruck

$$\frac{s_w - 0{\cdot}0012}{w\ (1 + [t_f - t_w]\ .\ 0{\cdot}000025)}$$

nennt man die Pyknometerkonstante, deren Logarithmus man sich, falls man das Pyknometer häufiger gebraucht, ein für allemal

für die in Betracht kommenden Temperaturen tabelliert. Für 18° ist der Wert in unserem Fall

$$\log \frac{0{\cdot}99741}{4{\cdot}9690} = 0{\cdot}30260 - 1.$$

Pro Grad + nimmt die Konstante um fast genau eine Einheit der fünften Stelle ab, pro Grad — um ebensoviel zu, so daß man für unser Pyknometer zu tabellieren hätte:

14°	0·30264 — 1
15°	0·30263 — 1
16°	0·30262 — 1
17°	0·30261 — 1
18°	0·30260 — 1
19°	0·30259 — 1
20°	0·30258 — 1
21°	0·30257 — 1
22°	0·30256 — 1
23°	0·30255 — 1
24°	0·30254 — 1

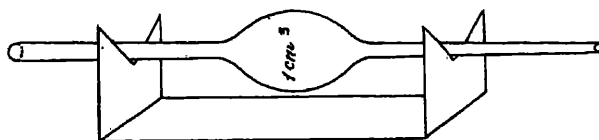



Fig. 582.

Hat man innerhalb eines großen Temperaturintervalls zu arbeiten (mehr als 10° Differenz), so empfiehlt es sich, das Pyknometer bei zwei um mindestens 10° auseinanderliegenden Temperaturen mit Wasser auszuwägen und darnach die Tabelle anzufertigen, da der in obigen Formeln und Rechnungen benutzte kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases 0·000025 von Glassorte zu Glassorte erheblich schwanken kann; häufig wird man, namentlich bei Verwendung von Jenaer Glas, etwas kleinere Werte finden.

Mikrobestimmungen.

Um mit kleinen Flüssigkeitsmengen verhältnismäßig genaue Bestimmungen ausführen zu können, empfiehlt sich die pyknometrische Methode und die von *Ostwald* angegebene kurze 1 cm^3-Pipette, mit der man nicht auf Ausfluß arbeitet, sondern die man wie ein Pyknometer behandelt (Fig. 582). Aus den capillaren Röhrchen, die an das mittlere Gefäß angesetzt sind, fließt die Flüssigkeit bei horizontaler Lage der Pipette nicht aus; man legt sie also auf einen kleinen, aus Blech gebogenen Bock und merkt sich ein für allemal das Gewicht von Bock + leerer Pipette, man

kann sich auch eine entsprechende Tara, z. B. aus einem ∩-förmigen Glasstab mit fein ausgezogener Spitze herstellen. Eine größere Genauigkeit als etwa 1 Promille darf man bei diesem kleinen Instrument kaum erwarten.

Handelt es sich um die Untersuchung noch geringerer Substanzmengen, so muß man sich besonderer Wagen bedienen (Probierwagen oder Mikrowagen). *E. Fischer* hat mit Hilfe eines nur 0·07 cm^3 fassenden Pyknometers von der Form der Fig. 577 und mit einer Probierwage (Genauigkeit 0·05 *mg*) Dichten auf 1 bis 2 Promille bestimmt (Ber. **44**, 130; 1911). *v. Wartenberg* hat die *Nernst*sche Mikrowage benutzt (ebenda **42**, 1126; 1909), mit Mikropipetten von 4 bis 20 mm^3 Inhalt gearbeitet und eine Genauigkeit von etwa 0·25% erzielt.

Vielleicht ließe sich auch die „Schwebemethode" (s. nächsten Abschnitt) verwenden, falls sich zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten finden lassen, die das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit einschließen, mit denen diese nicht mischbar ist. — Versuche der Art liegen meines Wissens noch nicht vor.

Spezifisches Gewicht fester Körper.

Praktisch kommen nur zwei Methoden in Betracht. Die allgemein verwendbare pyknometrische und die Schwebemethode, für welche das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Stoffes unter 3·2 liegen muß, was aber bei den physiologisch wichtigen Körpern durchweg der Fall ist.

a) Schwebemethode.

Man stellt sich aus zwei miteinander in jedem Verhältnis mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine schwerer, die andere leichter als der zu untersuchende Stoff ist, eine Flüssigkeit her, in welcher letzterer gerade schwebt, d. h. das gleiche spezifische Gewicht besitzt. Auf die Weise ist die Aufgabe auf die weit bequemere reduziert, das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen, was mittels der *Mohr*schen Wage oder eines kleinen Pyknometers geschieht.

Der zu untersuchende Körper darf, wenn er homogen zusammengesetzt ist, in der Mischflüssigkeit ein wenig löslich sein, doch ist das Arbeiten bequemer, wenn er darin unlöslich ist. Vorbedingung ist nur, daß er frei von Luftblasen ist. Man arbeitet daher am besten mit fein zerriebener Substanz. Die in Frage kommenden Flüssigkeiten (organische Flüssigkeiten oder sehr konzentrierte wässerige Lösungen, s. u.) ändern ihre Dichte sehr stark mit der Temperatur, man muß also in einem kleinen Thermostaten arbeiten und kann die Feineinstellung dadurch bewirken, daß

man die Temperatur (unter gutem Umrühren der Flüssigkeit) etwas verändert, bis ein vollständiges Schweben erreicht ist. Auch kann man das gesuchte spezifische Gewicht in immer engere Grenzen einschließen, wo gerade noch ein Aufsteigen und ein langsames Sinken des festen Körpers zu beobachten ist; man mittelt dann die beiden Grenzwerte.

Eine praktische Versuchsanordnung ist folgende: Der feste Stoff und das Flüssigkeitsgemisch befinden sich in einem kleinen Meßzylinder mit Rührer; der Zylinder steht in einem versilberten *Weinhold*-Becher als Thermostaten, bei dem zwei einander gegenüberstehende Streifen des Mantels nicht versilbert, also durchsichtig sind. Man stellt den Meßzylinder so, daß man die Teilung genau beobachten kann und hat nun ein bequemes Mittel, das Sinken oder Fallen der festen Partikelchen genau zu beobachten.

Ein weiterer Vorteil der Methode gegenüber der pyknometrischen (s. u.) ist, daß man mit sehr wenig Substanz eine Genauigkeit von etwa 0·0001 erreichen kann.

Zur Bestimmung eignen sich für wasserlösliche Substanzen: Äthyljodid ($s_{15}{}^0 = 1{\cdot}94$); Methyljodid ($s_{15}{}^0 = 2{\cdot}27$); Methylenbromid ($s_{15}{}^0 = 2{\cdot}50$); Bromoform ($s_{15}{}^0 = 2{\cdot}90$); Acetylentetrabromid ($s_{15}{}^0 = 3{\cdot}0$); Methylenjodid ($s_{16}{}^0 = 3{\cdot}32$). Die Substanzen sind meist miteinander mischbar, ebenso mit Äther, Benzol oder Xylol. Nach dem Gebrauch trennt man die Gemische durch fraktionierte Destillation.

Für wasserunlösliche Stoffe:

Kaliumquecksilberjodid, „*Thoulet*sche Lösung“: 305 g $Hg\,J_2$ + + 246 g KJ + 70 g H_2O; $s_{15}{}^0 = 3{\cdot}20$. Für leichtere Stoffe kann man wohlfeilere Salze benutzen: Lösungen von $Cd\,Cl_2$, $Zn\,Cl_2$, $Sn\,Cl_2$, $Zn\,Br_2$, auch $Ca\,Cl_2$, $Ca\,(NO_3)_2$ und $Mg\,Cl_2$.

Mit den erstgenannten kann man bis etwa 1·9 bis 2·0 messen, mit den letztgenannten bis 1·3 bis 1·5. Verdünnte Lösungen konzentriert man durch Eindampfen.

Weitere Angaben findet man in *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl.

Arbeitet man mit wässerigen Lösungen, so geht man praktischerweise nicht von einer konzentrierten Lösung und Wasser aus, sondern von zwei nicht zu verschieden konzentrierten Lösungen.

B e i s p i e l:

Wasserunlöslicher Stoff in *Thoulet*scher Lösung. Dichtebestimmung pyknometrisch. Pyknometerinhalt bei 16° 6·4103, bei 20° 6·4109 cm^3.

α) Körper langsam a n s t e i g e n d. $t = 18{\cdot}3^0$, Pyknometerinhalt 14·4971, auf den luftleeren Raum reduziert 14·5029 g, also

$$s = 14{\cdot}5029 : 6{\cdot}4106 = 2{\cdot}2623.$$

β) Körper langsam f a l l e n d: $t = 20{\cdot}1^0$. Pyknometerinhalt 14·4824, auf den luftleeren Raum reduziert 14·4882 g, mithin

$$s = 14{\cdot}4882 : 6{\cdot}4109 = 2{\cdot}2599.$$

Also spezifisches Gewicht des Stoffes 2·2611.

b) P y k n o m e t r i s c h e B e s t i m m u n g.

Das Prinzip ist folgendes: Eine genau bekannte Menge des festen Stoffes bringt man in ein Pyknometer und füllt mit einer Flüssigkeit von genau bekanntem spezifischen Gewicht (z. B. Wasser oder Toluol) zur Marke auf. Ist das wahre Volumen des Pyknometers v, das auf den luftleeren Raum reduzierte Gewicht der festen Substanz m, das ebenfalls reduzierte Gewicht der nach-

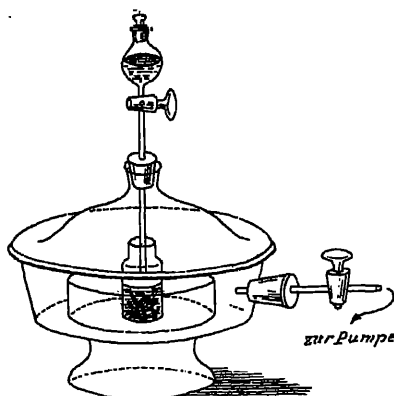



Fig. 583.

gefüllten Flüssigkeit f, deren spezifisches Volumen bei der Versuchstemperatur φ', so ist das Volumen des festen Körpers $v - \frac{f}{s'}$, sein spezifisches Gewicht also $s = \frac{m}{v - f\varphi'}$.

Der Körper muß in der Flüssigkeit, mit der man das Pyknometer auffüllt, vollständig unlöslich sein. Es kommen nur Vollpyknometer (Fig. 577 bis 579) in Frage, und zwar muß der Pyknometerinhalt sehr genau bekannt sein; man mißt am genauesten, wenn man das Pyknometer mit dem festen Stoff möglichst voll füllt. Die größte Gefahr sind Luftblasen, die bei großen Stücken schwer erkennbar, bei kleinen Partikelchen schwer zu entfernen sind.

Hält der feste Körper die Luft hartnäckig fest, so füllt man mittels der nach Fig. 583 leicht verständlichen Anordnung mit ausgekochter Flüssigkeit allmählich in einem Vakuumexsiccator auf.

Etwa herauskriechende pulverige Bestandteile wägt man zurück oder wägt die feste Substanz erst nach vollendeter Dichtebestimmung in einem *Allihn*schen Trockenrohr. Ist ein Herauskriechen nicht zu befürchten, so macht man mehrere Wägungen, nach jedesmaliger Evakuierung; das Austreten der Luftblasen wird durch Klopfen oder Aufstoßen des Exsiccators befördert. Mit einiger Geduld wird man selbst bei Substanzen, die hartnäckig Luft zurückhalten, zu konstanten Werten gelangen.

B e i s p i e l (dieselbe Substanz wie bei der Schwebemethode):

Wahres Volumen des Pyknometers bei 14·0° 10·2960 cm^3, Leergewicht 13·0148 g. Benutzte Substanz bei

Füllung			Vakuumkorrektur	
Füllung	I	10·9914 g	+ 0·0043 g	$m = 10{\cdot}9957\ g$
„	II	10·9854 „		$m = 10{\cdot}9897$ „
„	III	10·9854 „		$m = 10{\cdot}9897$ „
„	IV	10·9734 „		$m = 10{\cdot}9777$ „

Füllflüssigkeit: Wasser.

Füllung I	Füllung II
29·4000 g	29·4131 g
— 13·0148 „	— 13·0148 „
16·3852 g	16·3983 g
— 10·9957 „	— 10·9897 „
— 5·3895 g H_2O	5·4086 g H_2O

Füllung III	Füllung IV
29·4239 g	29·4159 g
— 13·0148 „	— 13·0148 „
16·4091 g	16·4011 g
— 10·9897 „	— 10·9777 „
5·4194 g H_2O	5·4234 g H_2O

	I.	II.	III.	IV.
	14·0° Vakuumkorr.	13·3° Vakuumkorr.	15·5° Vakuumkorr.	14·5° Vakuumkorr.
	+ 0·0057 g	+ 0·0058 g	+ 0·0058 g	+ 0·0058 g
$f =$	5·3952 g	5·4144 g	5·4252 g	5·4292 g
$\varphi' =$	1·00073	1·00064	1·00080	1·00080
$v =$	10·2960	10·2958	10·2961	10·2961 cm^3

$v - f\,.\,\varphi'$ = wahres Volumen der Substanz.

=	4·8969	4·8779	4·8666	4·8626 cm^3

$$s = \frac{m}{v - f\varphi'} = \frac{10{\cdot}9957}{4{\cdot}8969} \quad \frac{10{\cdot}9897}{4{\cdot}8779} \quad \frac{10{\cdot}9897}{4{\cdot}8666} \quad \frac{10{\cdot}9777}{4{\cdot}8626}$$

$$= 2{\cdot}245_4 \quad 2{\cdot}253_0 \quad 2{\cdot}258_2 \quad 2{\cdot}257_6$$

Das Mittel der beiden letzten, innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmenden Werte ist 2·258, während nach der Schwebemethode 2·261 gefunden worden war.

Korrigiert man das Gewicht der Substanz nicht auf den luftleeren Raum, so erhält man aus dem Mittel der beiden letzten Wägungen:

$$m = 10{\cdot}9794\ g \quad f\,.\,\varphi' = 5{\cdot}4359\ cm^3 \quad v - f\,.\,\varphi' = 4{\cdot}8602\ cm^3.$$
$$s = 10{\cdot}9794 : 4{\cdot}8602 = 2{\cdot}259.$$

Gasdichten.

Es soll nur kurz die Dichtebestimmung durch Wägung besprochen werden. Als Einheit wählt man entweder trockene, kohlensäurefreie Luft oder Wasser.

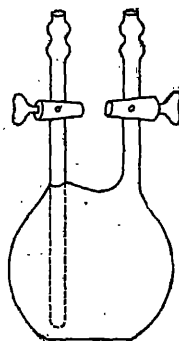



Fig. 584.

Ein Kölbchen von beistehender Form (Fig. 584) mit zwei Hahnröhren, von denen eines bis auf den Boden des Gefäßes reicht, wird vollkommen evakuiert und gewogen (Gewicht p_0), dann in langsamem Strom mit dem zu untersuchenden Gase bei t^0 und p *mm* Druck gefüllt (Gewicht p); will man auf Luft als Einheit beziehen, so leitet man vor dem Auspumpen einen langsamen Strom von mit Natronkalk gereinigter Luft hindurch und wägt bei t^0 und p *mm* Druck (Gewicht p_1). Vorher hat man durch Auswägen mit Wasser ein für allemal das wahre Volumen v bestimmt (vgl. S. 771 und Schlußtabelle). Hierbei darf keine Luftblase zurückbleiben, was leicht geschieht, wenn Hahnfett in die Zuleitungsröhren gedrungen ist. Das Wasser, das in den Zuleitungsröhren oberhalb der Hähne steht, muß sorgfältig herausgetupft werden, da ja auch bei der Wägung voll Gas und luftleer die Rohrstücke oberhalb des Hahnes mit Luft gefüllt bleiben. Die Größe des Kölbchens (50 bis 200 *cm*³) richtet sich nach der Menge des zur Verfügung stehenden Gases. Mit einer genaueren Wage kann man auch kleinere Kölbchen benutzen.